

Hochtemperatur-HPLC zur Analyse von komplexen Polyolefinen

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
zur
Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs
(Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Lars-Christian Heinz
aus Darmstadt

Berichterstatter:	PD Dr. H. Pasch
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. M. Busch
Tag der Einreichung:	20. 12. 2005
Tag der mündlichen Prüfung:	13. 02. 2006

Darmstadt (2006)

D17

Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Pasch möchte ich für die Bereitstellung des Themas und seine ständige Diskussionsbereitschaft ganz herzlich danken. Außerdem bin ich für sein Vertrauen und den Freiraum, den er mir bei der Durchführung dieser Arbeit eingeräumt hat, sehr dankbar.

Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich Herrn Dr. T. Macko für die vielen anregenden Diskussionen und für seine unglaubliche Kreativität, Herrn C. Brinkmann für die Einweihung in die Geheimnisse der Hochtemperatur-Chromatographie und des Regionalligafußballs, Herrn Dr. R. Brüll für seine vielen wertvollen Hinweise und seine stete Hilfsbereitschaft, Frau Dr. A. Siewing für die Einführung in die Chromatographie von Polymeren sowie allen Mitarbeitern des Kunststoff-Instituts, insbesondere Frau A. Brüll, Frau C. Hock und Frau D. Knecht, die maßgeblich zum angenehmen Arbeitsklima in der Abteilung beigetragen haben.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF, Projekt Nr. 03C0354A) sowie der BASELL GmbH danke ich die Förderung dieser Arbeit. Bei Herrn Dr. D. Lilge, Herrn Dr. C. Gabriel und Herrn Dr. V. Dolle möchte ich mich für die angenehme Zusammenarbeit und die Überlassung der Ethylen-Propylen-Copolymere bedanken.

Weiterhin danke ich Herrn M.-S. Weiser und Herrn Dr. H. Ebeling (Uni Freiburg) für die Überlassung der Ethylen-Styrol-Copolymere und Nyambeni Luruli für die tolle Zusammenarbeit und die unvergesslichen Ausflüge.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn A. Williams und Herrn Dr. S. O'Donohue von PolymerLaboratories für das PL XT-220. Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn R. Linz bedanken, der es geschafft hat, die Maschine am Laufen zu halten.

Nicht zuletzt gilt mein ganz besonderer Dank meiner Familie, die mir meine Ausbildung ermöglicht hat, sowie meiner Freundin Stephanie.

Diese Arbeit wurde am Deutschen Kunststoff-Institut unter Leitung von PD Dr. H. Pasch in der Zeit von Oktober 2002 bis Dezember 2005 durchgeführt.

Für meine Familie

1	Einleitung	1
1.1	Homo- und Copolymere des Ethylens	2
1.2	Polypropylen	5
1.3	Reaktorblends	6
1.4	Darstellung von Copolymeren durch Übergangsmetall-Katalyse.....	7
1.5	Aufgabenstellung	8
2	Theoretische Grundlagen der Flüssigchromatographie von Polymeren	11
2.1	Einleitung	11
2.2	Größenausschlusschromatographie (SEC)	12
2.3	Adsorptionschromatographie (LAC)	14
2.4	Chromatographie unter kritischen Bedingungen (LCCC)	16
3	Methoden zur Untersuchung von Polyolefinen in Lösung	18
3.1	Hochtemperatur-Größenausschlusschromatographie	18
3.2	Temperature Rising Elution Fractionation (TREF)	21
3.3	Crystallization Analysis Fractionation (CRYSTAF)	23
4	Entwicklung einer Hochtemperatur-HPLC-Apparatur	25
4.1	Hochtemperatur-Chromatograph PL XT-220	25
4.2	Probenvorbereitung	31
4.3	Mobile Phasen	32
4.4	Säulenstabilität	33
4.5	Sicherheit	35
4.6	Vorbereitende Untersuchungen	36
4.6.1	Injektionssystem	36
4.6.2	Detektoren	38
4.6.3	Reproduzierbarkeit des Gradienten	41
5	Chromatographie unter kritischen Bedingungen von PMMA bei 140 °C...	43
5.1	Kritische Bedingungen von PMMA im System TCB/Cyclohexanon bei 140 °C	44
5.2	Experimente mit dem PL XT-220	45
5.3	Optimierung der mobilen Phase	46
5.4	HT-LCCC von Ethylen-block-Methylmethacrylat-Copolymeren	48
5.5	Fazit	51
6	Chromatographie von Ethylen-Styrol-Copolymeren bei 140 °C	52
6.1	Stand der Literatur	52

6.2 Voraussetzungen für ein LAC-System von PS	53
6.3 Suche von LAC-Systemen für PS bei 140 °C.....	54
6.4 Trennung von E-S-Copolymeren mittels HT-Gradienten HPLC	56
6.5 Bestimmung der kritischen Bedingungen für PS	59
6.6 Trennung von Ethylen-block-Styrol-Copolymeren unter	
kritischen Bedingungen von PS bei 140 °C	61
6.7 Fazit.....	63
7 Trennung von PE-PP-Blends durch HT-Gradienten-HPLC.....	64
7.1 Methoden zur Trennung von PE-PP-Blends.....	64
7.2 Isokratische Trennung von PE-PP-Blends	65
7.3 HT-Gradienten-HPLC zur Trennung von PE-PP-Blends	68
7.4 TCB als Probenlösungsmittel	68
7.5 Vermeidung des Breakthrough-Effekts.....	71
7.6 Trennung von PE-PP-Blends	75
7.7 Einfluss der Mikrostruktur und des Molekulargewichts auf das	
chromatographische Verhalten.....	79
7.7.1 Einfluss der Mikrostruktur und des Molekulargewichts von PE	79
7.7.2 Einfluss von Temperatur und Taktizität auf das	
chromatographische Verhalten von Polypropylen.....	83
7.8 Fazit.....	87
8 Hochtemperatur-Gradienten-HPLC zur Trennung von	
Ethylen-Propylen-Copolymeren.....	89
8.1 Stabilität der Copolymere	90
8.2 Chromatographisches Verhalten der Copolymere.....	94
8.3 Fazit.....	98
9 Zusammenfassung und Ausblick	99
10 Experimenteller Teil	104
10.1 Lösungsmittel und Chemikalien.....	104
10.2 Analytische Methoden	105
10.2.1 HT-HPLC	105
10.2.2 HT-SEC	105
10.2.3 CRYSTAF	105
11 Verwendete Abkürzungen und Symbole	106
12 Literaturverzeichnis.....	108

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen in Form von Vorträgen und als Poster vorgestellt:

Publikationen:

1. L.-C. Heinz, S. Graef, T. Macko, R. Brüll, S. Balk, H. Keul, H. Pasch:
„Development of High-Temperature Separation Techniques for the Chemical Composition Analysis of Ethylene-Methylmethacrylate Block Copolymers”
e-Polymers **2005**, Nr. 054.
2. L.-C. Heinz, H. Pasch:
„High-Temperature Gradient HPLC for the Separation of Polyethylene-Polypropylene Blends”
Polymer **2005**, im Druck.
3. L.-C. Heinz, M.-S. Weiser, T. Macko, R. Mülhaupt, H. Pasch:
„High-Temperature Liquid Chromatography at Critical Conditions: Separation of Polystyrene from Blends with Polyethylene and Ethylene-Styrene Block Copolymers”
Int. J. Polym. Anal. & Char. **2005**, angenommen.
4. L.-C. Heinz, T. Macko, A. Williams, S. O'Donohue, H. Pasch:
„PL XT-220 – the First Instrument for High-Temperature Gradient HPLC of Polymers”
LC&GC **2005**, eingereicht.

Vorträge:

1. „High-Temperature-Gradient-HPLC for the Separation of Polyolefins”
BASELL, 17.11.2005, Frankfurt.
2. „Separation of PE/PP Blends by High-Temperature Gradient HPLC”
2nd Young European Scientists Workshop, 13-18.9.2005, Krakau.

Poster:

1. L.-C. Heinz, H. Pasch:
„Separation of PE/PP Blends by High-Temperature Gradient HPLC”
2nd Young European Scientists Workshop, 13-18.9.2005, Krakau.
2. L.-C. Heinz, T. Macko, H. Pasch, A. Williams, R. Linz, S. O`Donohue:
„PL XT-220 – the First Instrument for High-Temperature Gradient
HPLC of Polymers”
18th International Symposium on Polymer Analysis and
Characterization (ISPAC), 19-22.06.2005, Sheffield.
3. L.-C. Heinz, H. Pasch:
„High-Temperature Gradient HPLC for the Separation of Polyethylene-
Polypropylene Blends”
18th International Symposium on Polymer Analysis and
Characterization (ISPAC), 19-22.06.2005, Sheffield.

1 Einleitung

Die Polymerisation von Olefinen zu Polymeren mit unterschiedlichen Mikrostrukturen und Eigenschaften gehört sowohl in der industriellen als auch in der akademischen Forschung zu den am stärksten wachsenden Teilgebieten der Polymerwissenschaften. Eine kontinuierliche Katalysatorweiterentwicklung und neue Reaktionstechniken bieten die Möglichkeit, Polyolefine für spezifische Anwendungen maßzuschneidern (so genannte *tailor-made polymers*). Diese Entwicklung führte in den letzten 50 Jahren zu einem rasanten Wachstum der Polyolefinproduktion. Der Marktanteil der Polyolefine an den Thermoplasten wuchs von 20% im Jahr 1960 auf über 70% im Jahr 2000. Gleichzeitig wuchs die jährliche Produktion der Polymerindustrie von 1,7 Mio. Tonnen im Jahr 1950 auf geschätzte 180 Mio. Tonnen im Jahr 2000.^[1]

Diese Entwicklung wurde durch mehrere Faktoren begünstigt:

- Die Gebrauchseigenschaften der Polyolefine lassen sich in einem weiten Bereich variieren, was deren Anwendung in unterschiedlichen Anwendungen ermöglicht.^[2]
- Polyolefine werden aus günstigen, gut verfügbaren Rohstoffen mittels flexibler und umweltschonender Reaktionstechnik erzeugt.
- Einsparung von Energie bei der Produktion und bei Verwendung (z.B. Gewichtsersparnis) von Polyolefinen im Vergleich zu konventionellen Werkstoffen.
- Polyolefine sind nicht toxisch und rezyklierbar.^[3]

Neben der Entwicklung von neuen polymeren Werkstoffen ist der Einsatz von Polyolefinen in Polymerblends in den letzten Jahren stark gestiegen. Durch die geeignete Kombination vorhandener Materialien können die Eigenschaften des Polymerblends (wie z.B. die Schlagzähigkeit, die Lackierbarkeit oder der Flammenschutz) gezielt eingestellt werden. Dies ist eine kostengünstige Alternative zum Maßschneidern vollständig neuer Polymere.^{[4], [5]}

1.1 Homo- und Copolymere des Ethylens

Polyethylen (PE) bildet mit einer jährlichen Gesamtproduktion von 66 Mio. Tonnen das am meisten verwendete thermoplastische Polymer.^[6] Polyethylene werden gemäss ihrer spezifischen Dichte in fünf verschiedene Gruppen eingeordnet:

- HDPE (*high density PE*, Polyethylen hoher Dichte)
- MDPE (*medium density PE*, Polyethylen mittlerer Dichte)
- LLDPE (*linear low density PE*, lineares Polyethylen niedriger Dichte)
- LDPE (*low density PE*, Polyethylen niedriger Dichte)
- VLDPE (*very low density PE*, Polyethylen sehr niedriger Dichte)

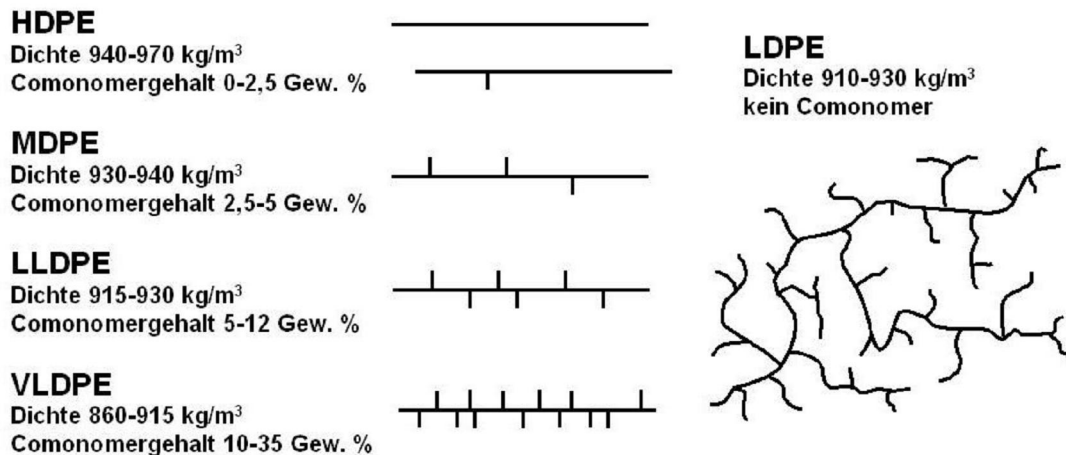


Abb. 1.1: Mikrostrukturen unterschiedlicher Polyethylene.

Durch die Copolymerisation von Ethylen mit α -Olefinen (1-Buten, 1-Hexen oder 1-Okten) werden lineare Polymere erhalten, von deren Polymerrückgratketten definierte Kurzkettenverzweigungen (*short chain branching*, SCB) ausgehen. Durch die Copolymerisation können die Dichte und die Kristallinität des Polymers und somit die resultierenden Anwendungseigenschaften eingestellt werden. Ist die Polymerrückgratkette linear und weist entweder keine oder nur sehr wenige, kurze Verzweigungen auf, so wird das Polymer als HDPE bezeichnet (Abb. 1.1). Es besitzt die höchste Kristallinität aller Polyethylene. Nach steigendem Comonomergehalt (und abnehmender Dichte) werden die Polyethylensorten als MDPE, LLDPE und VLDPE bezeichnet. Durch die historisch gewachsene Klassifizierung der

Polyethylene nach der spezifischen Dichte kommt es in der Praxis vor, dass ein Ethylen- α -Olefin-Copolymer mit einem geringen Comonomergehalt als HDPE eingestuft wird, auch wenn es sich genaugenommen um ein MDPE handelt.

Die vier linearen Polyethylenarten werden durch Übergangsmetallkatalysierte Polymerisation unter Verwendung von Ziegler-Natta-, Metallocen- oder Philips-Katalysatoren hergestellt. Der verwendete Katalysator hat bei der Copolymerisation von Ethylen mit α -Olefinen einen Einfluss auf die Mikrostruktur des Produktes. Copolymere, die durch Ziegler-Natta- und Philips-Katalysatoren (so genannte *multi-site* Katalysatoren) hergestellt werden, weisen eine breite Molekulargewichtsverteilung (*molecular weight distribution*, MWD) auf. Metallocen-Katalysatoren (so genannte *single-site* Katalysatoren) produzieren Copolymere mit einer engen Molekulargewichtsverteilung.

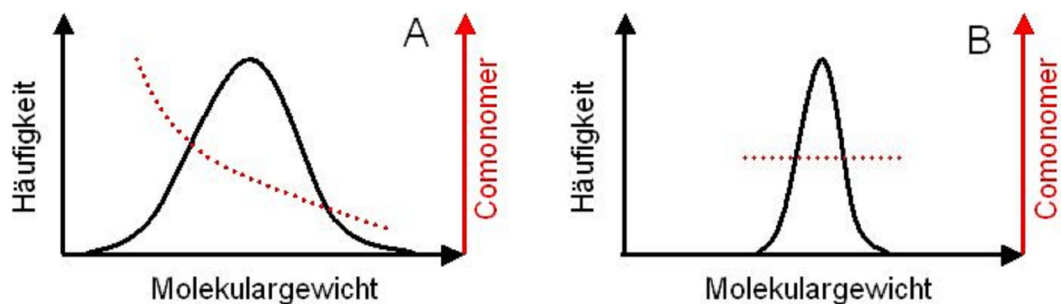


Abb. 1.2: Verteilung des Comonomers als Funktion des Molekulargewichts bei unterschiedlichen Katalysatoren, A: Ziegler-Natta und Philips, B: Metallocen.

Aus Abbildung 1.2 geht weiterhin hervor, dass bei Ziegler-Natta- und Philips-Katalysatoren der Einbau des Comonomers vorwiegend im niedermolekularen Bereich der Molekulargewichtsverteilung erfolgt (Abbildung 1.2 A). Im Gegensatz hierzu ist das Comonomer bei Verwendung von Metallocen-Katalysatoren gleichmäßig im Polymer verteilt (Abbildung 1.2 B).^[7]

Die als LDPE (*low density PE*, Polyethylen niedriger Dichte) bezeichneten Polymere sind hochverzweigt, und weisen neben Langkettenverzweigungen (*long chain branching*, LCB) auch Kurzkettenverzweigungen auf. Die Langkettenverzweigungen können hierbei die Länge des Polymerrückgrats erreichen. Diese Mikrostruktur wird durch eine freie radikalische

Polymerisation erzeugt, die bei drastischen Reaktionsbedingungen (hohe Temperatur und hoher Druck) durchgeführt wird.

Die verschiedenen Polyethylene werden in unterschiedlichen Applikationen eingesetzt, die in Abb. 1.3 zusammengestellt sind.

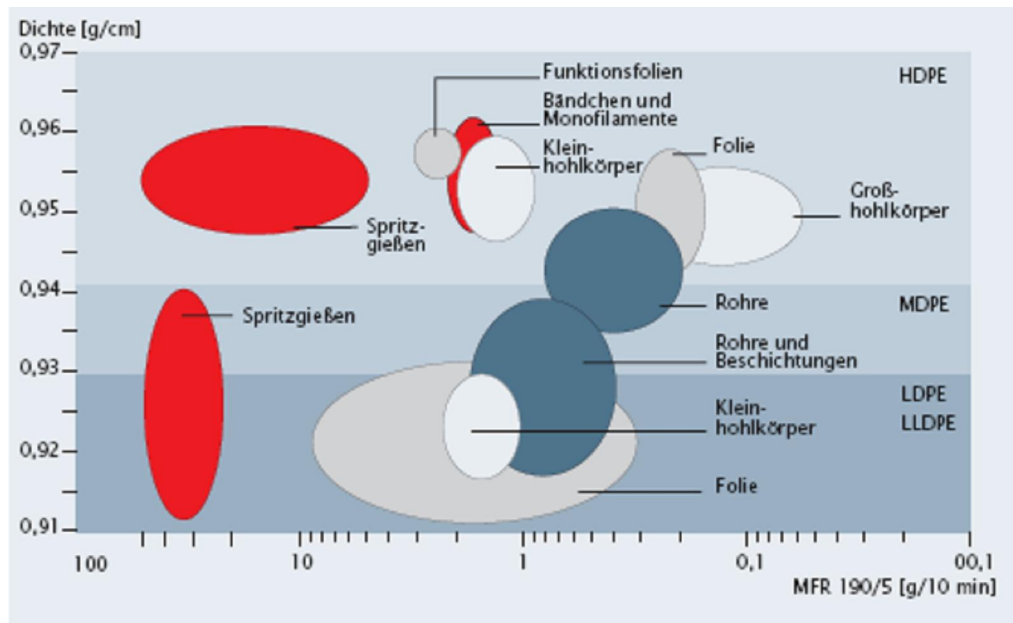


Abb. 1.3: Typische Einsatzgebiete der verschiedenen Polyethylensorten.^[8]

Der in Abbildung 1.3 als Beschriftung der Abszisse verwendete Schmelzindex (MFR, *Melt-flow-rate*) ist ein Maß für die Viskosität der Polymerschmelze.^[9] Als Faustregel gilt, dass die Viskosität der Schmelze (und somit der MFR) größer wird, wenn das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Polymers steigt und/oder die Molekulargewichtsverteilung breiter wird.^[10]

Die in Abbildung 1.3 nicht aufgeführten VLDPE werden u.a. als Schwerlastfolien und -säcke eingesetzt, und dienen als aromadichte Verpackungsmaterialien.

Es lassen sich auch Copolymere von Ethylen mit polaren Comonomeren unter den Synthesebedingungen für LDPE erzeugen. Großtechnisch werden Copolymere von Ethylen und Vinylacetat (EVA), Vinylalkohol (EVAL) und Acrylaten, wie etwa Ethylacrylat (EEA), Butylacrylat (EBA) und Methacrylat (EMA) hergestellt. Die makroskopischen Eigenschaften der resultierenden Copolymere werden durch den Einbau der polaren Comonomere in das ansonsten unpolare Polyethylen maßgeblich beeinflusst. So ist EVA mit einem Vinylacetatgehalt von 10% zäher, flexibler, transparenter und besser

versiegelbar als das vergleichbare LDPE. Ethylen-Acrylat-Copolymere sind auch bei tiefen Temperaturen noch elastisch und werden unter anderem als Verpackungsfolien eingesetzt.

1.2 Polypropylen

Die Synthese von Polypropylen (PP) erfolgt entweder unter Verwendung von Ziegler-Natta- oder Metallocen-Katalysatoren. Da es sich beim Propylen um ein asymmetrisches Monomer handelt, werden bei der Polymerisation unterschiedliche Mikrostrukturen gebildet. Die Kettenabschnitte des isotaktischen PP (i-PP) und syndiotaktischen PP (s-PP) weisen eine regelmäßige Wiederholung der Konfiguration am tertiären Kohlenstoffatom auf (Abb. 1.4). Bei s-PP alterniert die Konfiguration der Stereozentren entlang der Polymerkette, während sie bei ataktischem PP (a-PP) regellos angeordnet sind. Die Eigenschaften der Polypropylene werden durch die Mikrostruktur der Polymerkette maßgeblich beeinflusst. Während i-PP und s-PP kristallin sind, ist a-PP ein amorphes Material.

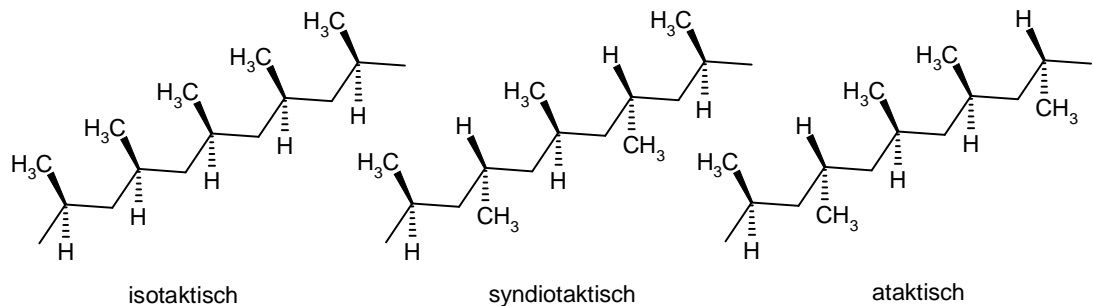


Abb. 1.4: Stereoisomere des Polypropylens.

Der jährliche Gesamtverbrauch von PP wird auf über 40 Mio. Tonnen beziffert, wobei der größte Anteil von i-PP gestellt wird.^{[11], [12]}

Es findet Anwendung als Verpackungsmaterial, in der Automobilbranche oder als Gehäusematerial für Haushaltsgeräte. Ataktisches PP findet Verwendung als Dichtungsmasse oder als Beschichtung für Teppichrückseiten.

1.3 Reaktorblends

Durch neue Prozesse (wie z.B. Spheripol oder Catalloy) ist die direkte Herstellung von Polymerblends im Polymerisationsreaktor großtechnisch möglich geworden.^[12] Diese Polymerblends werden durch die sogenannte *reactor granule technology* (RGT) erhalten. Der jeweilige Katalysator wird hierbei auf ein sphärisches Trägermaterial (Silikagel oder Magnesiumchlorid) aufgebracht.^[13] Durch das bei der Polymerisation gebildete Polymer wird das Trägermaterial fragmentiert, so dass sphärische Polymergranulate (Durchmesser im mm-Bereich) gebildet werden.^[14]

Durch diese Reaktionsführung ist es möglich, Blends aus nicht mischbaren Polymeren herzustellen. Dies ermöglicht die Darstellung von Werkstoffen mit völlig neuen Eigenschaftsspektren. Durch die Polymerisation einer amorphen Phase in einer kristallinen Matrix ist die Herstellung von schlagzäh modifiziertem Polypropylen möglich.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von neuen Materialien auf Olefinbasis ist die parallele Verwendung von Reaktoren, in denen unterschiedliche Reaktionsbedingungen herrschen (*multizone circulation reactor*, MZCR). Durch diese spezielle Reaktionsführung ist die Synthese von bimodalen Polyethylenen möglich, die eine „inverse“ Comonomerverteilung aufweisen. Invers bedeutet hierbei, dass das Comonomere nicht im niedermolekularen sondern im hochmolekularen Bereich der Molekulargewichtsverteilung angereichert ist (umgekehrter Fall wie in Abb. 1.2 A).^{[15], [16]} Diese neuen Materialien besitzen eine hohe Zähigkeit und ein vermindertes Risswachstum und eignen sich daher besonders für die Herstellung von Trink- und Abwasserrohren.

1.4 Darstellung von Copolymeren durch Übergangsmetall-Katalyse

Die Copolymerisation von Olefinen mit polaren Comonomeren ist von besonderem Interesse. Im Vergleich zu Olefinhomopolymeren bieten Copolymere mit polaren Funktionalitäten verbesserte Materialeigenschaften wie z.B. eine bessere Gasbarrierewirkung oder eine bessere Bedruckbarkeit.^[13]

Durch die Verwendung von immer ausgefeilteren Katalysatorsystemen ist die Copolymerisation von sowohl Ethylen als auch Propylen mit einer Vielzahl von Comonomeren, z.B. Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Tetrahydrofuran, ϵ -Caprolacton und Styrol möglich.^{[17], [18]}

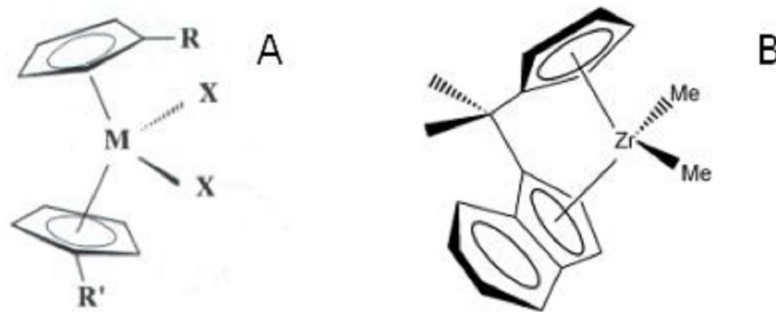


Abb. 1.5: A: Allgemeine chemische Struktur eines Metallocen-Katalysators (M = Ti, Zr oder Hf, X = Cl, CH₃, und R, R' = z.B. Halogene, Alkyl, Alkenyl, Aromaten); B: Metallocen-Katalysator, der die Synthese von E-block-MMA-Copolymeren ermöglicht (siehe Kapitel 5.1).^[19]

Diese Synthesen laufen unter einer mehr oder minder stark ausgeprägten Kontrolle von Stereochemie, Mikrostruktur und Molekulargewicht des erzeugten Copolymers ab.^{[20], [21], [22]} Mittels neuer Ziegler-Natta- und Metallocen-Katalysatoren ist der Aufbau von unterschiedlichen Polymerarchitekturen möglich. Neben statistischen Copolymeren sind auch Block-, Gradienten-, Stern- und Pfropfcopolymere zugänglich.^{[17], [23]}

1.5 Aufgabenstellung

Die fortschreitende Entwicklung von neuen Materialien weckt den Bedarf nach geeigneten analytischen Methoden zur Beschreibung der Zusammensetzung dieser Werkstoffe. Bedingt durch den Polymerisationsprozess weisen synthetische Polymere eine Uneinheitlichkeit bezüglich ihres Molekulargewichts auf. Weiterhin können selbst bei Homopolymeren Heterogenitäten im Aufbau der enthaltenen Makromoleküle auftreten. Dies können z.B. Unterschiede in Art und Anzahl von Verzweigungen oder das Vorliegen von unterschiedlichen Endgruppen im Polymer sein. Bei der Copolymerisation kann der Einbau des Comonomers statistisch, alternierend oder in Blöcken erfolgen. Durch die Angabe der chemischen Bruttozusammensetzung oder des mittleren Molekulargewichts lassen sich diese komplexen Materialien nur unzureichend beschreiben. Detaillierte Informationen über die Molekulargewichtsverteilung, die chemische Heterogenität, die Taktizität und die Art und Anzahl von Verzweigungen sind unerlässlich für das Verständnis der resultierenden makroskopischen Eigenschaften (z.B. Gasbarriereigenschaften, Zähigkeit, Adhäsion oder Bedruckbarkeit). Durch die zunehmende Verwendung von High-Throughput-Techniken bei der Materialentwicklung ergibt sich darüber hinaus ein enormer Bedarf an schnellen analytischen Methoden.^[24]

Zur Analyse von Polyolefinen in Lösung sind eine Reihe von Methoden entwickelt worden.^[25] Zur Bestimmung von mittleren Molekulargewichten und Molekulargewichtsverteilungen wird die Hochtemperatur-Größenausschlusschromatographie (*high-temperature size exclusion chromatography*, HT-SEC) eingesetzt. TREF (*Temperature Rising Elution Fractionation*) und CRYSTAF (*Crystallization Analysis Fractionation*) werden zur Fraktionierung von Polyolefinen nach der chemischen Zusammensetzung verwendet.

Mit dem schnell fortschreitenden Entwicklungsprozess von Werkstoffen auf Olefinbasis konnte die Analytik nur bedingt Schritt halten. Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung analytischer Methoden, die komplexe Polyolefine nach ihrer chemischen Heterogenität trennen können. Als Trennmethode bietet sich hierbei die HPLC (*high performance liquid chromatography*) an, die sich bei Raumtemperatur als leistungsfähige und schnelle Methode für die Analytik von komplexen Polymeren bewährt hat.^{[26], [27]} Während für die

Analytik von Polymeren bei Raumtemperatur eine ganze Reihe HPLC-Methoden in der Literatur bekannt sind, fehlen derartige Referenzarbeiten auf dem Gebiet der Polyolefine. Somit stellt sich zu Beginn dieser Arbeit die Frage, ob es überhaupt möglich ist, Trennungen von Polyolefinen nach der chemischen Zusammensetzung mittels HPLC durchzuführen.

Kristalline Polyolefine (z.B. HDPE und i-PP) sind in keinem bekannten Lösungsmittel bei Zimmertemperatur löslich. Die Chromatographie muss daher bei hohen Arbeitstemperaturen ($T > 100\text{ °C}$) durchgeführt werden. Bei der vorliegenden Arbeit handelt es sich um die erste Arbeit auf dem Gebiet der Hochtemperatur-HPLC von Polyolefinen. Es müssen daher geeignete mobile und stationäre Phasen identifiziert werden, die eine Trennung von Polyolefinen nach der chemischen Heterogenität ermöglichen. Ebenso müssen geeignete Detektoren für die Chromatographie ausgewählt werden. Erste Informationen zu Wechselwirkungen von Polyolefinen mit festen porösen Trägern wurden bei Untersuchungen von Macko *et al.* erhalten. Es konnte gezeigt werden, dass Zeolithe geeignet sind Polyolefine aus bestimmten mobilen Phasen irreversibel zu adsorbieren.^{[28], [29], [30], [31]}

Ebenso wurde eine chromatographische Trennung von PE-PP-Blends von Macko *et al.* erarbeitet, auf das in Kapitel 8 ausführlich eingegangen wird.^[32]

Erste Vorversuche haben weiterhin gezeigt, dass es prinzipiell möglich ist, Ethylen-block-Methylmethacrylat-Copolymere durch Hochtemperatur-Wechselwirkungschromatographie zu trennen.^[33]

Die Entwicklung von chromatographischen Methoden wird in der vorliegenden Arbeit an ausgewählten Ethylencopolymeren durchgeführt. Das Comonomer wird dabei vom polaren Methylmethacrylat über Styrol bis hin zum unpolaren Propylen variiert. Damit befasst sich ein Teil der vorliegenden Arbeit mit der Methodenentwicklung für die Hochtemperatur-Wechselwirkungschromatographie zur Analyse von:

- Ethylen-block-Methylmethacrylat-Copolymeren
- Ethylen-Styrol-Copolymeren
- Ethylen-block-Styrol-Copolymeren

Geeignete Methoden für diese Copolymere sind bisher nicht in der Literatur beschrieben.

Der Hauptteil der Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung eines chromatographischen Systems zur Trennung der wirtschaftlich höchst interessanten Ethylen-Propylen-Copolymere. Diese Copolymere sind bei hohem Comonomergehalt vollständig amorph und lassen sich mit den klassischen Methoden der Polyolefinanalytik (CRYSTAF und TREF), die auf der Kristallisierbarkeit der zu untersuchenden Materialien basieren, nicht oder nur unzureichend charakterisieren. Die Herausforderung besteht in der Entwicklung eines chromatographischen Systems, das es ermöglicht, diese vollständig unpolaren Copolymere nach ihrer chemischen Heterogenität zu trennen. Zur Analyse der chemischen Heterogenität dieser Copolymere sind bisher ebenfalls keine chromatographischen Verfahren bekannt.

2 Theoretische Grundlagen der Flüssigchromatographie von Polymeren

2.1 Einleitung

Die Flüssigchromatographie (*high performance liquid chromatography*, HPLC) wird in der Polymeranalytik zur selektiven Trennung von komplexen Proben in ihre Komponenten eingesetzt. Der Trennprozess beruht auf unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten der Probenbestandteile zwischen der mobilen und der stationären Phase eines gegebenen chromatographischen Systems. Dieser Prozess lässt sich in allgemeiner Form wie folgt beschreiben:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_D \quad (\text{Gl. 2.1})$$

$$K_D = \exp\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Der Verteilungskoeffizient K_D beschreibt das Verhältnis der Konzentrationen einer gelösten Probe zwischen der stationären und der mobilen Phase des chromatographischen Systems. Dieser ist über Gleichung 2.1 direkt mit der Änderung der freien Gibbs-Energie ΔG verbunden, welche ihrerseits in einem Entropie- (ΔS) und einen Enthalpieterm (ΔH) ausgedrückt werden kann. Abhängig von den chromatographischen Bedingungen, die sowohl durch die Verwendung unterschiedlicher mobiler und stationären Phasen als auch durch die Temperatur beeinflusst werden, können unterschiedliche Trennmechanismen in der Flüssigchromatographie von Polymeren definiert werden:

- Die entropiegesteuerte Größenausschlusschromatographie (*size exclusion chromatography*, SEC),
- die durch enthalpische Effekte bestimmte Adsorptionschromatographie (*liquid adsorption chromatography*, LAC) und
- die Chromatographie unter kritischen Bedingungen der Adsorption (*liquid chromatography at critical conditions*, LCCC).

2.2 Größenausschlusschromatographie (SEC)

Die Größenausschlusschromatographie (*size exclusion chromatography* SEC) ist die am häufigsten eingesetzte HPLC-Methode in der Polymeranalytik. Die Trennung der Polymermoleküle erfolgt nach ihrem hydrodynamischen Volumen in verdünnter Lösung. Als poröse stationäre Phase werden für unpolare Polymere vernetzte Styrol-Divinylbenzol-Copolymere (SDV) eingesetzt. Durch Verwendung eines thermodynamisch guten Eluenten werden enthalpische Wechselwirkungen der Polymermoleküle mit der stationären Phase minimiert ($\Delta H = 0$). Somit vereinfacht sich Gleichung 2.2 für die ideale Größenausschlusschromatographie zu:

$$K_{SEC} = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Der Trenneffekt beruht darauf, dass die Diffusion der Polymere in die Poren der stationären Phase eine Konformationsänderung und somit eine Entropieänderung der Moleküle hervorruft. Der Trennbereich der SEC wird durch das den Molekülen zugängliche Porenvolumen der stationären Phase (V_P) bestimmt, und liegt zwischen der Ausschlussgrenze und der totalen Permeation. K_{SEC} nimmt bei einem Entropieverlust ($\Delta S < 0$) Werte zwischen 0 und 1 ein. Kleine Moleküle, welche ungehindert in alle Poren der stationären Phase eindringen können, erfahren keine Entropieänderung, für diese ist $K_{SEC} = 1$. Man spricht dann von der totalen Permeation der Moleküle. Für Moleküle, die größer als die größten zu Verfügung stehenden Poren sind, und selbst durch eine Konformationsänderung nicht mehr in diese eindringen können, ist die Ausschlussgrenze der stationären Phase erreicht. In diesem Fall ist $K_{SEC} = 0$. Für das Retentionsvolumen (V_R) ergibt sich damit folgender Zusammenhang:

$$V_R = V_0 + K_{SEC} V_P \quad (\text{Gl. 2.4})$$

V_0 ist hierbei das Zwischenkornvolumen der Säule.

Zur Bestimmung von Molekulargewichten können molekulargewichtssensitive Detektoren, wie etwa ein Laserlichtstredetektor oder ein Viskosimeter verwendet werden. Stehen diese nicht zur Verfügung kann die Bestimmung von Molekulargewichten über eine Kalibration erfolgen. Da die Trennung in der SEC nach dem hydrodynamischen Volumen erfolgt, muss für jeden Polymertyp eine substanzspezifische Kalibrierung durchgeführt werden. Diese korreliert das experimentell bestimmte V_R mit dem Molekulargewicht. Dies ist deshalb notwendig, weil Moleküle unterschiedlicher Chemie oder Architektur bei gleichen Molekulargewichten unterschiedliche hydrodynamische Volumina aufweisen. Für diese Kalibration stehen meist kommerzielle, engverteilte Polymerstandards zur Verfügung. Bei Polymeren, für die keine Kalibrationsstandards verfügbar sind, wird die erhaltene Molekulargewichtsangabe auf das zur Kalibration verwendete Polymer bezogen.

Eine andere Methode stellt die universelle Kalibration dar, die von Benoit *et al.* postuliert wurde. Diese erlaubt es, Kalibrationskurven unterschiedlicher Polymere in einander umzurechnen.^[33] Hierbei wird das Produkt aus Molekulargewicht und Staudinger-Index ($[\eta]$) gegen das Retentionsvolumen von chemisch unterschiedlichen Polymeren aufgetragen. Da dieses Produkt proportional zum hydrodynamischen Volumen (V_H) ist, ergibt sich für zwei unterschiedliche Polymere die gleiche Kalibrationskurve über folgenden Zusammenhang:

$$V_H \approx [\eta]M \quad (\text{Gl. 2.5})$$

$$[\eta]_1 M_1 = [\eta]_2 M_2 \text{ mit } V_{H1} = V_{H2} \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Das Molekulargewicht eines unbekannten Polymeren kann daher über eine universelle Kalibrationskurve erhalten werden. Die benötigten Staudinger-Indices sind über die Mark-Houwink-Beziehung zugänglich.

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Die benötigten Parameter K und α können aus der Literatur entnommen werden.^{[35], [36], [37], [38]}

2.3 Adsorptionschromatographie (LAC)

Die Trennung von Polymeren in der Adsorptionschromatographie erfolgt durch enthalpische Wechselwirkungen der gelösten Moleküle mit aktiven Zentren der stationären Phase.^{[39], [40], [41], [42]} Bei der idealen Adsorptionschromatographie wird die freie Gibbs-Energie nur durch enthalpische und nicht durch entropische Anteile beschrieben. Somit vereinfacht sich Gleichung 2.2 zu:

$$K_{LAC} = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (\text{Gl. 2.8})$$

Zwischen stationärer Phase und den gelösten Polymermolekülen treten Wechselwirkungen auf, wenn als mobile Phase ein thermodynamisch schlechtes Lösungsmittel verwendet wird. Derartige Eluenten fördern in einem gegebenen chromatographischen System die Adsorption des gelösten Polymers auf der stationären Phase. Gute Eluenten verhindern eine Wechselwirkung des Polymers mit den aktiven Zentren der stationären Phase und verhindern somit eine Adsorption bzw. führen zur Desorption von adsorbierten Polymermolekülen.^[27] Da hierbei ΔH negativ ist, sind die Werte des Verteilungskoeffizienten $K_{LAC} > 1$. In der Adsorptionschromatographie können sowohl poröse als auch nichtporöse stationäre Phasen eingesetzt werden. Die Trennung erfolgt wie bereits erwähnt durch enthalpische Wechselwirkungen der gelösten Polymermoleküle mit aktiven Zentren der stationären Phase und kann durch Gleichung 2.9 beschrieben werden:

$$V_R = V_0 + K_{LAC}(V_P + V_{STAT}) \quad (\text{Gl. 2.9})$$

Hierbei steht V_P für das Porenvolumen der verwendeten Säule. Wenn in den Poren keine Adsorption erfolgt, so wird das Retentionsvolumen durch Gleichung 2.10 beschrieben:

$$V_R = V_0 + V_P + K_{LAC} V_{STAT} \quad (\text{Gl. 2.10})$$

Wenn keine Poren vorhanden sind, steht für die Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und der stationären Phase nur die äußere Oberfläche zur Verfügung und Gleichung 2.9 vereinfacht sich zu:

$$V_R = V_0 + K_{LAC} V_{STAT} \quad (\text{Gl. 2.11})$$

In der LAC werden Moleküle mit höherem Molekulargewicht stärker adsorbiert als Moleküle mit niedrigerem Molekulargewicht. Dieses Verhalten kann mit dem von Glöckner als *multiple attachment* bezeichneten Mechanismus beschrieben werden.^[43] Bei Homopolymeren liegen nur eine Art von wechselwirkenden Sequenzen vor, damit steigt die Wahrscheinlichkeit, dass das Molekül adsorbiert wird mit der Molekülgröße. Bei Copolymeren ist dies nur der Fall, wenn nur eine enthaltene Komponente mit der stationären Phase in Wechselwirkung tritt. Finden zwischen mehreren Komponenten des Copolymers und der stationären Phase Wechselwirkungen statt, wird zusätzlich ein Effekt der chemischen Zusammensetzung auf das Retentionsverhalten beobachtet.

Bei gegebenem Eluenten können über die Art der stationären Phase die Wechselwirkungen der Polymere mit der Oberfläche der stationären Phase eingestellt werden.^[26]

Das gebräuchlichste polare Säulenmaterial ist Kieselgel. Die Trennung von Polymeren nach unterschiedlicher Polarität wird dabei als Normalphasenchromatographie bezeichnet. Im Gegensatz hierzu werden bei der sogenannten Umkehrphasenchromatographie unpolare Packungsmaterialien mit polaren Eluenten oder Eluentengemischen verwendet.

Durch die große Anzahl von Wiederholungseinheiten ist die Adsorption des Polymers auf der stationären Phase sehr stark. Da eine Elution somit entweder nur nach sehr großen Retentionszeiten oder im Extremfall überhaupt nicht möglich ist, werden Gradienten zur Elution des Polymers angewendet. Die Verwendung eines Lösungsmittelgradienten ist die am häufigsten verwendete Methode zur Desorption und Elution des adsorbierten Polymers in der HPLC.

Zur Elution des adsorbierten Polymers werden gute Lösungsmittel des Polymers eingesetzt, im günstigsten Fall sind dies SEC-Eluenten des Polymers auf der verwendeten stationären Phase.

An Stelle eines Gradienten führt auch eine Erhöhung der Temperatur zu einer Verminderung der Adsorption. Dieser Effekt wurde z.B. von Chang zur Trennung von Polystyrolen nach dem Molekulargewicht verwendet.^[44]

2.4 Chromatographie unter kritischen Bedingungen (LCCC)

Im Übergangsbereich zwischen den idealen SEC- und LAC-Bedingungen gibt es einen engen Bereich, in dem sich entropische und enthalpische Wechselwirkungen gerade ausgleichen. Gleichung 2.2 vereinfacht sich dann wie folgt:

$$K_D = \exp\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}\right) \text{ mit } \frac{\Delta S}{R} = \frac{\Delta H}{RT} \rightarrow K_D = 1 \quad (\text{Gl. 2.12})$$

Dieser Zustand wird als Chromatographie unter kritischen Bedingungen der Adsorption bezeichnet (LCCC). Hier werden Polymerketten mit gleicher Chemie unabhängig von ihrer Länge bei gleichem Elutionsvolumen von der Säule eluiert.^{[26], [45]} Skvortsov und Gorbunov erstellten Theorien, die das Elutionsverhalten von Homopolymeren im Übergang zwischen LAC- und SEC-Bedingungen beschreiben. Bei diesen speziellen Bedingungen gleichen sich SEC- und LAC-Effekte für das untersuchte Polymer gerade aus.^{[46], [47]}

Die LCCC hat sich sowohl als Trennmethode von Polymerblends^{[48], [49]} als auch als analytische Methode zur Charakterisierung von Blockcopolymeren bewährt.^{[50], [51], [52]} Bei Blockcopolymeren ist die Trennung mit der LCCC von besonderer Bedeutung, weil für einen spezifischen Block kritische Bedingungen eingestellt werden können, während der andere Block entweder im SEC- oder LAC-Modus eluiert. Wenn für das zweite Polymer SEC-Bedingungen vorliegen, ist es möglich Informationen über dessen Blocklängenverteilung im Copolymer zu erhalten. Da der Block und eventuell vorhandenes Homopolymer scheinbar ohne Wechselwirkung von der Säule eluieren, spricht man auch davon, dass diese chromatographisch „unsichtbar“ sind.^{[53], [54], [55]}

Die kritischen Bedingungen der Adsorption werden bei einer bestimmten Temperatur mit Hilfe von binären Eluenten eingestellt. Sie reagieren sehr empfindlich auf eine Veränderung der Zusammensetzung des Eluenten und der Temperatur.

3 Methoden zur Untersuchung von Polyolefinen in Lösung

Teilkristalline Polyolefine (z.B. HDPE oder i-PP) sind in keinem bekannten Lösungsmittel bei Raumtemperatur löslich. Zum Lösen dieser Materialien werden typischerweise Temperaturen über 130 °C benötigt.^[56]

Kühlt man diese Lösungen ab, so setzt bei einer bestimmten Temperatur, der sogenannten Trübungstemperatur (*cloud point*), eine Trübung der Lösung ein. Diese Trübung wird durch ausfallende Polymermoleküle verursacht.^[57]

Die Trübungstemperatur ist sowohl vom verwendeten Lösungsmittel, als auch vom Molekulargewicht und von der Mikrostruktur des Polymers abhängig.^{[58], [59]} Für die Entwicklung von chromatographischen Systemen zur Trennung von Polyolefinen bedeutet dies, dass für eine vollständige Elution der Probe bei Temperaturen gearbeitet werden muss, die oberhalb der jeweiligen Trübungstemperatur liegen.

3.1 Hochtemperatur-Größenausschlusschromatographie

Die Hochtemperatur-Größenausschlusschromatographie (HT-SEC) von Polyolefinen wird in chlorierten Lösungsmitteln, z.B. 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) oder 1,2-Dichlorbenzol (ODCB) durchgeführt, wobei TCB der am häufigsten verwendete Eluent ist.^[60] TCB ist nicht brennbar, hat bei erhöhten Temperaturen eine geringe Viskosität, und ist mit der als Säulenpackungsmaterial verwendeten Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren (SDV) gut verträglich.^[61]

Wegen der hohen Arbeitstemperaturen benötigt die HT-SEC spezielle Chromatographen, bei denen alle Bauteile, die mit der Probe in Kontakt kommen (Injektor, chromatographische Säulen, Detektoren) bei Temperaturen von mindestens 130 °C temperiert sind. Dies dient dazu, das unkontrollierte Auskristallisieren des zu untersuchenden Polymers im Chromatographen zu verhindern. In der Routineanalytik werden Betriebstemperaturen von 130 °C bis 160 °C verwendet.

Die Detektion erfolgt üblicherweise durch einen Hochtemperatur-Brechungsindex-Detektor (*refractive index detector*, RI). Aus den erhaltenen SEC-Chromatogrammen lassen sich über eine entsprechende Kalibrierung zahlen- und gewichtsmittlere Molekulargewichte und die dazugehörige Molekulargewichtsverteilung bestimmen. Des Weiteren ist es gegebenenfalls möglich, aus der Signalform Rückschlüsse auf die Synthesebedingungen (z.B. verwendeter Katalysator) der Probe zu ziehen.

Vorhersagen der mechanischen Eigenschaften unterschiedlicher Polyethylene aus den Molekulargewichtsverteilungen unter Verwendung schneller HT-SEC-Säulen konnten durch Gabriel *et al.* erhalten werden.^[62]

Neben dem Hochtemperatur-RI-Detektor werden vereinzelt auch Infrarot-Detektoren eingesetzt. Die Kopplung mit dem Infrarotdetektor kann hierbei online oder offline erfolgen. Durch die Verwendung einer Hochtemperatur-Flusszelle ist die online-Detektion möglich.^{[63], [64]}

Bei online-Messungen wird die IR-Absorption im Wellenzahlbereich von $3500\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ gemessen. Dieser Messbereich bietet sich an, da die C-H-Streckschwingungen der Polyolefine in diesem Bereich lokalisiert sind und das als Eluent verwendete TCB dort ein spektrales Fenster (d.h. keine oder kaum Absorption) aufweist. Zum einen ist der Einsatz des Infrarotdetektor als Konzentrationsdetektor möglich, der verglichen mit dem Hochtemperatur-RI-Detektor eine bessere Basislinienstabilität aufweist. Bei diesen Messungen wird bei einer konstanten Wellenlänge gemessen. Zum anderen kann die Messung simultan bei unterschiedlichen Wellenlängen durchgeführt werden. Hiermit können z.B. durch eine Auswertung der Peakflächenverhältnisse der CH_3 - und CH_2 -Gruppen im IR-Spektrum Informationen über die Verteilung der Kurzkettenverzweigung in LLDPEs als Funktion des Molekulargewichts gewonnen werden.^[65]

Die offline-Kopplung der Chromatographie mit der Infrarotspektroskopie erfolgt mit einem speziellen Interface. Das von der Säule kommende Eluat wird durch eine beheizte Düse geleitet und auf eine beheizte, rotierende Germaniumschreibe gesprüht. Um ein vollständiges Verdampfen des Eluats zu ermöglichen, liegt an der Sprühkammer ein Vakuum an. Das Polymer wird hierbei als Streifen auf der sich drehenden Germaniumscheibe

abgeschieden. Nach erfolgtem Auftragen wird die Germaniumscheibe in ein FTIR-Spektrometer überführt. Die Germaniumscheibe wird unter dem IR-Strahl gedreht und dabei abgerastert. Der IR-Strahl tritt zunächst durch die Probe, wird an einer Aluminiumschicht an der Unterseite der Germaniumscheibe reflektiert und durchstrahlt die Probe erneut. Somit kann zu jedem Punkt des Chromatogramms ein vollständiges IR-Spektrum erhalten werden. Auf diese Weise ist es möglich, unbekannte Proben zu identifizieren und chromatographisch aufgetrennte Bestandteile, die nur in geringen Konzentrationen enthalten sind, zu bestimmen. Mit dieser Methode kann die Mikrostruktur der untersuchten Polymere (z.B. die Comonomerverteilung in LLDPEs) als Funktion des Molekulargewichts untersucht werden.^{[66], [67]}

Durch die Entfernung der mobilen Phase in der offline-Kopplung ist die Verwendung mobiler Phasen möglich, welche durch ihre Eigenabsorption im IR-Bereich eine Detektion des Analyten verhindern würden. Ebenfalls von Vorteil ist die Möglichkeit, die IR-Spektren im gesamten Wellenzahlenbereich von $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aufzunehmen. Somit können detaillierte Informationen über die Zusammensetzungsverteilung des untersuchten Polymers erhalten werden. Eine Untersuchung der Mikrostruktur von Polypropylen als auch von Propylen-1-Penten-Copolymeren konnte durch die Auswertung der spezifischen Absorptionen bei 1379 cm^{-1} (CH_3) und 1460 cm^{-1} (CH_2) von de Goede *et al.* durchgeführt werden.^[68] Der thermooxidative Abbau von Polypropylen wurde ebenfalls von de Goede *et al.* untersucht. Hierbei wurde insbesondere die Verteilung von Abbauprodukten als Funktion des Molekulargewichts durch HT-SEC-FTIR-Kopplung ermittelt.^[69]

3.2 Temperature Rising Elution Fractionation (TREF)

Die *Temperature Rising Elution Fractionation* (TREF) ermöglicht die Trennung von Polyolefinen auf Grund der unterschiedlichen Kristallisations- und Schmelzeigenschaften der in der Probe enthaltenen Makromoleküle. Die Kristallisations- bzw. Schmelztemperatur werden maßgeblich durch die Mikrostruktur der Makromoleküle bestimmt. Basierend auf der Flory-Huggins-Theorie konnten Monrabal *et al.* einen linearen Zusammenhang zwischen Kristallisations- bzw. Schmelztemperatur und dem Comonomergehalt im Polymer herleiten.^[70] Einen Überblick über die Möglichkeiten und Grenzen der TREF liefern die Übersichtsartikel von Monrabal^{[70], [71]}, Wild^[72], Soares *et al.*^[73] und Xu *et al.*^[74]

TREF-Experimente können prinzipiell in zwei Phasen unterteilt werden: Kristallisation und Elution. Im Kristallisationsschritt wird die Probe zuerst bei hohen Temperaturen in einem guten Lösungsmittel gelöst (meist in TCB, ODCB, Decalin oder Xylol). Die heiße Lösung wird in eine Säule, die mit nichtporösem Füllmaterial (z.B. Sand oder Stahlkugeln) gefüllt ist, überführt. Durch langsames Abkühlen der Säule wird das Polymer auf dem Füllmaterial auskristallisiert.^[73] Um Molekulargewichtseffekte zu unterdrücken werden sehr kleine Kühlraten (in der Regel 0,1 °C/min) empfohlen.^[74] Für Polyethylen mit einem Molekulargewicht größer als 15 kg/mol ist das Kristallisationsverhalten in Lösung nicht mehr vom Molekulargewicht abhängig.^[70]

Nach Erreichen der Endtemperatur (meistens Raumtemperatur) werden bei steigenden Temperaturen Fraktionen aus der Säule eluiert. Bei einer Fraktionierung im analytischen Maßstab wird die Temperatur kontinuierlich erhöht und die Zusammensetzung des Eluats detektiert. Eine analytische TREF liefert mittels einer Kalibration Informationen über die Mikrostruktur der bei einer bestimmten Temperatur eluierenden Polymerfraktion.

Bei einem präparativen Experiment wird die Temperatur stufenweise erhöht. Ein Vorteil dieser Methode besteht in der Möglichkeit, die erhaltenen Fraktionen mit weiteren analytischen Methoden detailliert untersuchen zu können. Ein großer Nachteil ist allerdings der große Arbeits- und Zeitbedarf dieser Methode.

In der Literatur werden mehrere Ansätze beschrieben, um den Arbeits- und Zeitaufwand sowohl in der analytischen als auch in der präparativen TREF zu verringern. Ein analytisches TREF basierend auf einem Waters 150C HT-SEC-Instrument wurde kürzlich von Boborodea *et al.* vorgestellt.^[75] Die Probe wird in einem ersten Schritt in eine Säule injiziert. Nach erfolgter Injektion wird die Pumpe angehalten und somit der Lösungsmittelstrom durch die Säule gestoppt. Der Säulenofen wird abgekühlt und nach Beendigung des Kühlvorgangs die Pumpe wieder gestartet. Durch eine langsame Temperaturerhöhung des Säulenofens wird das Polymere eluiert. Mit dieser Methode ist es möglich, in etwas mehr als 6 h ein analytisches TREF zu messen.

Ein weitaus schnelleres analytisches TREF-System wurde von der Symyx (Santa Clara, USA) patentiert.^[76] Dabei wird die Probe in eine Säule injiziert, in der sich kaltes TCB befindet, was zu einem Ausfallen der Probe auf der Säule führt. Durch das Zuschalten einer zweiten Pumpe, welche heißes TCB fördert, wird die Säulentemperatur kontinuierlich erhöht und das Polymere eluiert. Mit diesem TREF wird die Analysendauer auf unter 15 Minuten verkürzt. Für dieses TREF sind bisher keine experimentellen Daten in der Literatur verfügbar.

Für die präparative TREF wurde ein anderer Ansatz bei dem kommerziell erhältlichen PREP mc² der Firma PolymerChar (Valencia, Spanien) gewählt. Die PREP mc² ist mit zwei Gefäßen mit einem Volumen von je 400 ml ausgerüstet, die in einem programmierbaren Ofen untergebracht sind. Das langsame Abkühlen der Probe geschieht aus Lösung ohne das sonst verwendete Füllmaterial. Die einzelnen Fraktionen werden mittels Stickstoff aus dem Reaktor gepresst. Die Elution erfolgt hierbei durch eine Filterplatte um die Gel-Phase im Gefäß zurückzuhalten. Die Fraktionen werden in einem Autosampler mit maximal 16 Flaschen gesammelt. Mit diesem Instrument ist es möglich, 2 Proben gleichzeitig und vollautomatisch binnen 24 h zu fraktionieren. Probenmengen von bis zu 1g lassen sich in maximal 8 Fraktionen (16 Fraktionen bei der Fraktionierung von nur einer Probe) auftrennen. Für dieses TREF sind bisher ebenfalls keine Daten in der Literatur verfügbar.

3.3 Crystallization Analysis Fractionation (CRYSTAF)

Die *Crystallization Analysis Fractionation* (CRYSTAF) basiert auf dem gleichen Prinzip wie die TREF, d.h. auf der Kristallisation von Polymerketten unterschiedlicher Mikrostruktur aus verdünnter Lösung. CRYSTAF verwendet hierbei allerdings nur den Kristallisationsschritt, während ein TREF-Experiment aus einem Kristallisations- und einem Elutionsschritt besteht.^[77] Für ein CRYSTAF-Experiment wird die Probe in einem guten Lösungsmittel (TCB oder ODCB) bei hoher Temperatur gelöst. Anschließend wird die Lösung kontinuierlich mit einer kleinen Kühlrate abgekühlt, wobei Teile der Probe aus der Lösung ausfallen. Die Probe wird somit auf Grund der unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen der enthaltenen Makromoleküle fraktioniert. Während des Kühlprozesses wird die Konzentration der Polymerlösung über einen IR-Detektor gemessen. Eine CRYSTAF-Kurve wird erhalten, wenn die erste Ableitung der Konzentrationskurve gebildet wird und diese gegen die Temperatur aufgetragen wird (Abb. 3.1).

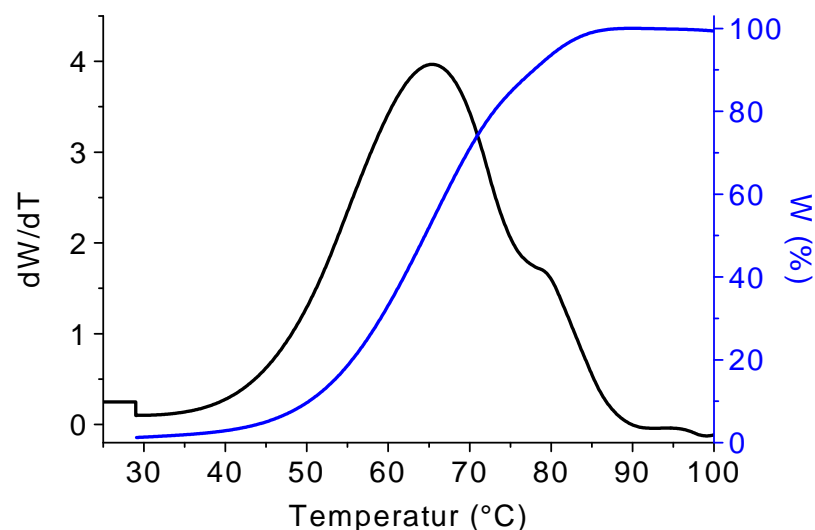


Abbildung 3.1: CRYSTAF-Kurve eines Ziegler-Natta-LLDPE.

Mittels CRYSTAF können Informationen über die Mikrostruktur von Polyolefinproben erhalten werden.^{[78], [79]} Als weitere wichtige Information kann der amorphe Anteil der Probe bestimmt werden. Hierbei handelt es sich

um den Anteil der Probe, der bei 25°C noch in Lösung vorliegt (siehe Abb. 3.1).

Ein Überblick über die Parameter (etwa Kühlrate und Probenkonzentration), die Einfluss auf die CRYSTAF-Messungen haben, wird in einem aktuellen Übersichtsartikel von Soares *et al.* gegeben.^[80] Die CRYSTAF stellt eine interessante Alternative zur TREF dar, da in einem CRYSTAF-Instrument bis zu 5 Proben gleichzeitig binnen 24 h analysiert werden können. CRYSTAF hat sich daher sowohl im akademischen als auch im industriellen Umfeld als robuste Analysemethode etabliert.^{[81], [82], [83]} Die Leistungsfähigkeit der CRYSTAF-Technik in der quantitativen Trennung von Polyolefinblends wurde von unserer Gruppe an mehreren Beispielen demonstriert.^{[5], [84]}

4 Entwicklung einer Hochtemperatur-HPLC-Apparatur

Für die Entwicklung von HPLC-Methoden zur Trennung von Polyolefinblends und Olefincopolymeren bei Arbeitstemperaturen von über 100 °C müssen mehrere Besonderheiten im Vergleich zur HPLC bei Raumtemperatur berücksichtigt werden. Dies umfasst spezielle apparative Anforderungen aber auch spezielle Vorgehensweisen bei der Probenvorbereitung. Die Stabilität der eingesetzten stationären Phasen gegenüber den eingesetzten Eluenten sowie gegenüber der thermischen Belastung sind ebenfalls von großer Bedeutung.

4.1 Hochtemperatur-Chromatograph PL XT-220

Für die chromatographische Trennung von Polyolefinen nach der chemischen Zusammensetzung wird ein Chromatograph benötigt, der in der Lage ist, Lösungsmittelgradienten und Lösungsmittelgemische bei hoher Temperatur anzuwenden. Zu Beginn dieser Arbeiten existierte kein derartiges Gerätesystem. Aus diesem Grund wurde von Polymer Laboratories (Polymer Laboratories Ltd, Church Stretton, England) in enger Zusammenarbeit mit dem Deutschen Kunststoff-Institut das HT-Gradienten-HPLC-System PL XT-220 entwickelt und konstruiert. Es ist das erste kommerziell verfügbare Instrument, welches in der Lage ist, Wechselwirkungschromatographie an Polymeren bei Temperaturen bis zu 220 °C durchzuführen. Das PL XT-220 weist mehrere einzigartige Baugruppen auf, die im Folgenden beschrieben werden sollen.

Der Chromatograph muss über eine ausreichende Temperierung aller Komponenten verfügen, welche mit dem gelösten Polymer in Kontakt kommen. Da die Löslichkeit der zu untersuchenden Polymeren stark von der Temperatur abhängig ist, würde eine zu niedrige Temperatur zu einem unkontrollierten Ausfällen des Polymers aus der Lösung führen.^[57] Dieses führt im ungünstigsten Fall zum Verstopfen des chromatographischen Systems und somit zu langen Ausfallzeiten des Chromatographen. Aus

diesen Voraussetzungen ergibt sich der in Abbildung 4.1 dargestellte allgemeine Aufbau des Chromatographen.

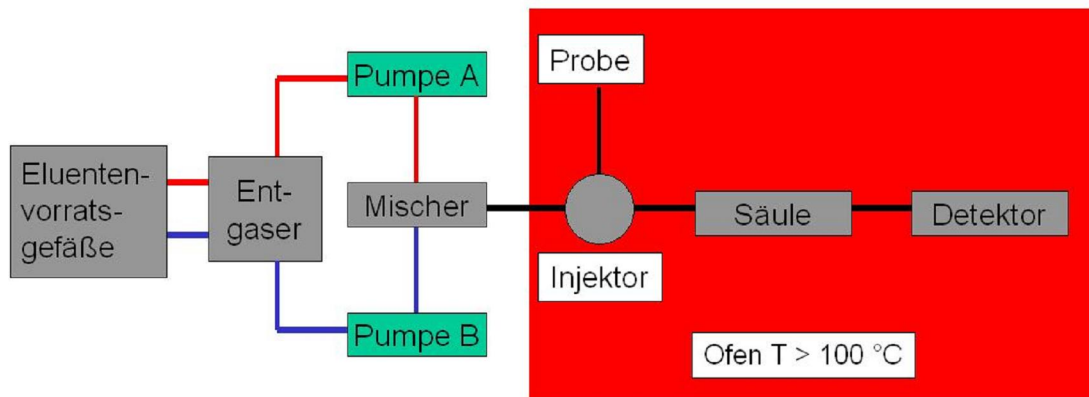


Abb. 4.1: Allgemeiner Aufbau eines Hochtemperatur-HPLC-Chromatographen.

Die mobile Phase wird bei Raumtemperatur durch die Pumpe in das chromatographische System gefördert und durch eine im Säulenofen verlegte Kapillare auf Betriebstemperatur aufgeheizt. Die gelöste Probe wird über ein beheiztes Ventil in das System injiziert und von der mobilen Phase in die chromatographischen Säulen transportiert.



Abb. 4.2: Fotografie des PL XT-220, bestehend aus Autosampler PL XTR und dem Chromatographen.

Das PL XT-220 verfügt über eine Hochdruck-Gradientenpumpe, mit der sowohl binäre Lösungsmittelgradienten für die Gradienten-HPLC als auch konstante Gemische aus zwei Lösungsmitteln für die Chromatographie unter kritischen Bedingungen (LCCC) hergestellt werden können. Ebenso ist es möglich, mit einem einzelnen Eluenten SEC-Messungen durchzuführen. Im Falle der SEC-Messungen ist eine hohe Flusstabilität für reproduzierbare Ergebnisse unverzichtbar. Wenn Lösungsmittelgradienten oder -gemische von der Pumpe erstellt werden, muss das Mischen der Lösungsmittel sowohl mit hoher Genauigkeit als auch mit hoher Reproduzierbarkeit erfolgen. Der Austausch der mobilen Phase wird durch ein Lösungsmittelmanagementsystem erheblich vereinfacht (Abb. 4.3).

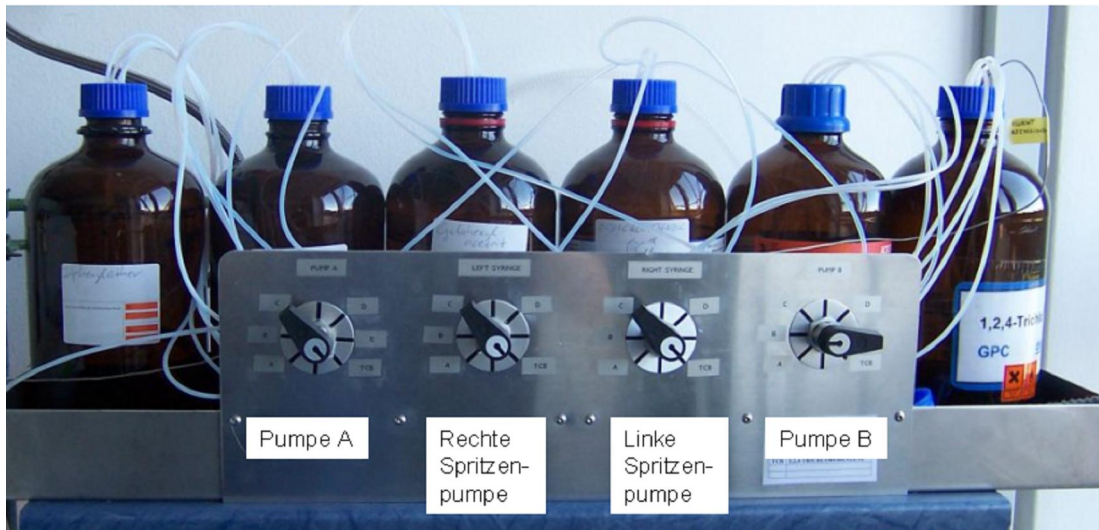


Abb. 4.3: Lösungsmittelmanagementsystem.

Es bietet Platz für bis zu 6 unterschiedliche Lösungsmittel. Die Auswahl der Lösungsmittel erfolgt über 4 manuelle Ventile. Die Eluenten, die von Pumpenkopf A und B gefördert werden, können über die beiden äußeren Hähne unabhängig voneinander ausgewählt werden. Die beiden mittleren Hähne regeln das Lösungsmittel, welches den Spritzenpumpen im Autosampler zur Verfügung gestellt wird (Abb. 4.4).

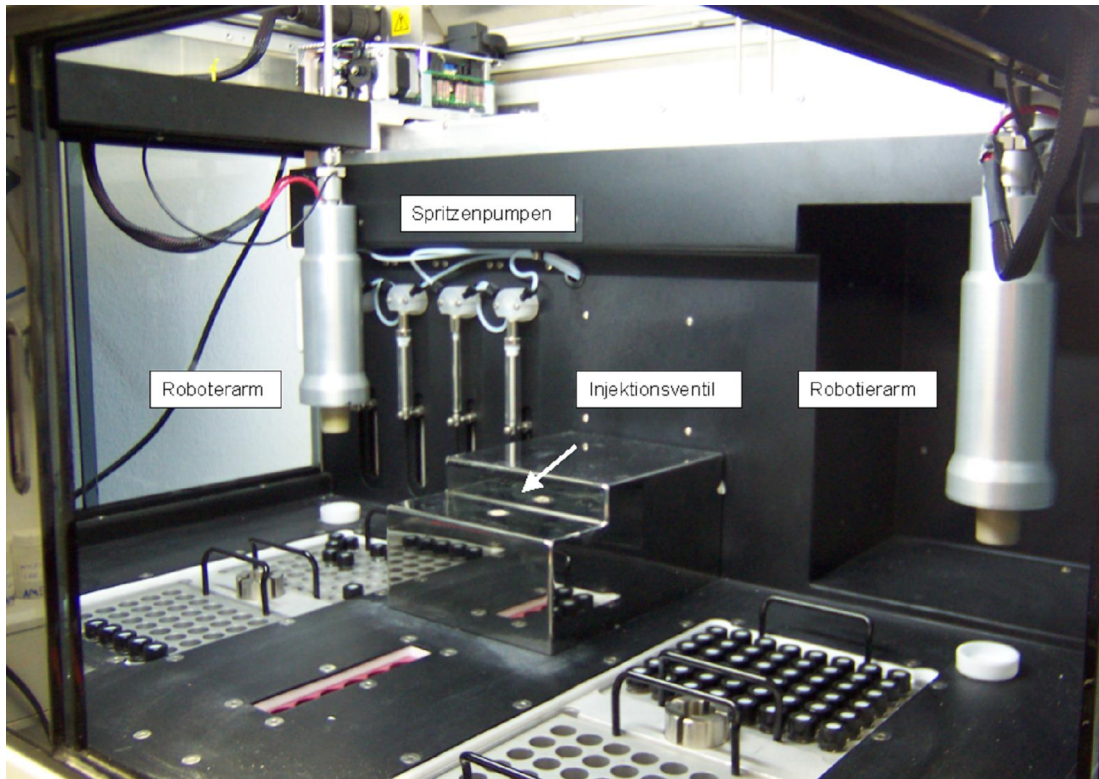


Abb. 4.4: Blick in den Autosampler (PL XTR) mit Roboterarmen, Injektionsventil und Spritzenpumpen.

Das PL XT-220 ist mit einem Autosampler (PL XTR) ausgerüstet, welcher über zwei Roboterarme zur Probenvorbereitung und Injektion bei Temperaturen von bis zu 220 °C eingesetzt werden kann (Abb. 4.4). An jeden Roboterarm sind zwei unabhängige Spritzenpumpen angeschlossen. Eine Pumpe ist für die Injektion der gelösten Probe zuständig, während die andere ein am Lösungsmittelmanagementsystem ausgewähltes Lösungsmittel zur Probenvorbereitung zur Verfügung hat.

Jeder Arm verfügt über je 2 Blöcke für jeweils 48 Probenfläschchen. Das Volumen der Fläschchen beträgt 4 ml. Die Temperierung der beiden Arme so wie der zugehörigen Blöcke erfolgt unabhängig voneinander. Der Lösevorgang kann durch die Verwendung eines magnetischen Rührers beschleunigt werden.

Die Injektionsschleife wird in einem eigenen Ofen separat temperiert. Der Austausch der Injektionsschleife gegen eine Schleife anderen Volumens ist problemlos möglich.

Wie bereits in der Einleitung besprochen wurde, basieren die Adsorptionschromatographie (LAC) und die Chromatographie unter kritischen Bedingungen (LCCC) auf spezifischen Wechselwirkungen der gelösten Polymermoleküle mit der verwendeten stationären Phase. Solche chromatographischen Verfahren sind für die Untersuchung von Polyolefinen oder deren Copolymeren nicht literaturbekannt. Die Entwicklung dieser Methoden benötigt ein schnelles Testen von unterschiedlichen mobilen Phasen unter Verwendung unterschiedlicher stationärer Phasen. Der Austausch von Lösungsmittel erfolgt hierbei über das Lösungsmittelmanagementsystem. Der Austausch der HPLC-Säulen ist prinzipiell komplizierter, da sie sich im geheizten Ofen (in der Regel 140 °C) befinden. Eine Möglichkeit besteht darin, die Säulen nach Abkühlung des Ofens auf Raumtemperatur zu tauschen, was allerdings eine sehr zeitaufwändige Prozedur (Dauer mindestens ein Arbeitstag) ist. Weiterhin ist es möglich, die Säule bei Betriebstemperatur zu tauschen, was zu einem unkontrollierten Abkühlen des Ofens führt. Die hiermit verbundenen Temperaturwechsel bedeuten eine zusätzliche Belastung für die chromatographischen Säulen und hier vor allem für das empfindliche Packungsmaterial. Dies führt zu einer erheblichen Verkürzung der Einsatzdauer der Säule. Aus diesem Grund wurde das PL XT-220 mit einem Säulenschaltventil im Säulenofen ausgestattet (Abb. 4.5)

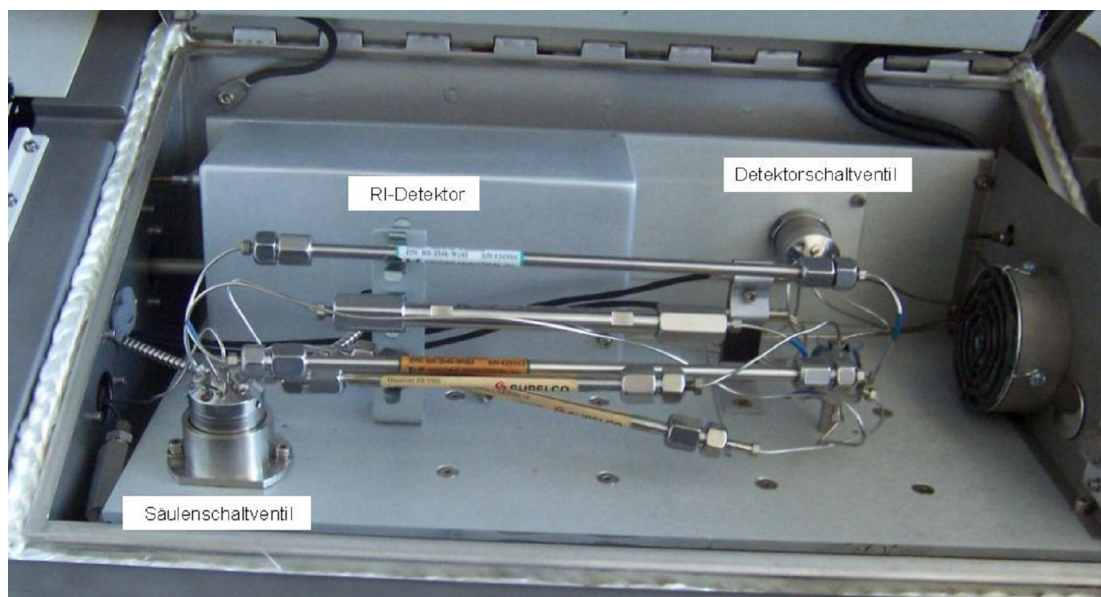


Abb. 4.5: Blick in den geöffneten Säulenofen.

Das Schaltventil ermöglicht die serielle Benutzung von bis zu 6 unterschiedlichen HPLC-Säulen, die sich z.B. in ihrer Polarität, ihrer Porengröße des Packungsmaterials oder den Säulendimensionen unterscheiden können. Dies ermöglicht ein schnelles und effektives Testen von stationären Phasen. Aus Sicherheitsgründen befindet sich im Säulenofen ein empfindlicher Lösungsmittelsensor, der wegen der Verwendung von möglicherweise brennbaren mobilen Phasen installiert ist.

Die Auswahl an Detektoren ist in der Hochtemperatur HPLC von Polyolefinen sehr eingeschränkt. Das PL XT-220 verwendet einen Hochtemperatur-Brechungsindexdetektor (RI) für die isokratische Elution (für SEC und LCCC), und einen an das PL XT-220 angepassten verdampfenden Lichtstreuendetektor PL-ELS 1000 (*evaporative light scattering detector*, ELSD) (sowohl für isokratische, als auch für Gradientenelution). Der ELSD ist über eine geheizte Transferkapillare an den Chromatographen angeschlossen. Der flüssige Abfall der Detektoren wird in einem Abfallkanister gesammelt, dessen Abluft über einen Aktivkohlefilter gereinigt wird, um mögliche Geruchsbelästigungen zu vermeiden. Die Abluft des ELSD wird über eine luftgekühlte 10 m Edelstahlschlange kondensiert.

Mit einem Detektorschaltventil im Säulenofen ist es möglich, zwischen dem RI und dem ELSD zu wechseln. Am Schaltventil befinden sich weiterhin die Spülleitung (*Purge*) der Referenzzelle des RI-Detektors und eine Lösungsmittelrecyclingkapillare, welche aus dem Ofen führt. Da in der LCCC die Probe in der jeweiligen mobilen Phase gelöst wird, kann der von der Pumpe gemischte Eluent gesammelt werden und als Probenlösungsmittel für LCCC-Experimente dienen.

4.2 Probenvorbereitung

Teilkristalline Polyolefine sind in keinem bekannten Lösungsmittel bei Raumtemperatur löslich. Es sind allerdings eine Reihe von Lösungsmitteln bekannt, welche in der Lage sind, diese Polymere bei Temperaturen von über 100 °C zu lösen.^[60] Für das vollständige Auflösen der Probe werden meist Temperaturen gewählt, die über dem Schmelzpunkt des zu untersuchenden Polymers liegen. Wenn die teilkristallinen Bereiche im Polymer geschmolzen sind, wird das Eindiffundieren der Lösemittelmoleküle in das Polymer beschleunigt. In verschiedenen Laboratorien existieren unterschiedliche Vorgehensweisen der Probenvorbereitung für die HT-SEC.^{[85], [86]}

Für die vorliegenden Untersuchungen werden Polyolefine 3 h bei 160 °C in 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) gelöst, und anschließend im auf 150 °C temperierten Autosampler des Chromatographen bis zur Injektion gelagert.^[87] Allerdings empfiehlt es sich, die Proben vor der Injektion noch einmal auf ungelöste Bestandteile zu untersuchen, um Probleme mit dem Injektionssystem des Chromatographen zu vermeiden. Bei nicht vollständig gelösten Proben ist die Lösedauer zu erhöhen. Eine Filtration der Probe bringt die Gefahr des Abbaus des Polymers durch Scherung der Makromoleküle mit sich, und sollte nicht routinemäßig durchgeführt werden.^[88]

Bei der Verwendung von TCB als Probenlösungsmittel besteht das Problem, dass der Dichteunterschied zwischen TCB und dem Polymer sehr groß ist. Dies kann dazu führen, dass das geschmolzene Polymer auf dem TCB schwimmt und sich oberhalb des Lösungsmittels an der Wand des Probengläschens abscheidet, was zu nicht reproduzierbaren Chromatogrammen der Probe führt. Dieser Prozess kann durch sanftes Rühren der Probe oder durch einen optimierten Löseprozess umgangen werden. Hierbei wird das Polymer in das Probengläschen gegeben und in den aufgeheizten (140-160 °C) Autosampler gestellt. Der Boden des Glases wird somit erhitzt und das Polymer angeschmolzen. Es haftet nach dem Abkühlen am Boden des Gläschens. Durch diesen Vorgang wird das Aufschwimmen der Probe deutlich reduziert.^[89]

Wenn ein thermodynamisch schlechtes Lösungsmittel (z.B. 1-Decanol oder Cyclohexanon) verwendet wird, sind Lösetemperatur und Lösedauer anzupassen. Schlecht bedeutet in diesem Zusammenhang, dass das Polymer bei gleicher Temperatur eine deutlich längere Lösedauer benötigt. Es empfiehlt sich generell, bei der Untersuchung von unbekannten Proben zuerst eine HT-SEC Messung in TCB durchzuführen.

Eine Besonderheit bei der LCCC ist das Lösen der Probe im gemischten Eluenten. Das Probenlösungsmittel der zu untersuchenden Probe kann über die Lösungsmittelrecyclingkapillare gewonnen werden. Hierbei handelt es sich um ein Lösungsmittelgemisch, dessen Zusammensetzung Einfluss auf die kritischen Bedingungen hat. Um ein Verdampfen einer Komponente des gemischten Probenlösungsmittels zu vermeiden, muss sichergestellt werden, dass die verwendeten Probenfläschchen dicht verschlossen sind.

4.3 Mobile Phasen

Da für das Lösen von Polyolefinen hohe Temperaturen benötigt werden, müssen mobile Phasen für die HT-HPLC einen hohen Siedepunkt aufweisen. In der Literatur sind eine Reihe potentieller Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt für Polyolefine bekannt.^{[32], [56]}

Dies sind unter anderen:

- Chlorbenzol, ODCB, 1,3-Dichlorbenzol, TCB und Chlornaphthalin
- Diphenylether
- Perchlorethylen, Tetrachlorethan und 1,2,3-Trichlorpropan
- Tetralin und Decalin
- Cyclohexanon
- Cyclohexanol, 1-Decanol und 1-Dodecanol
- Cyclohexyl-, Hexyl- und Amylacetat
- Xylol, Mesitylen

Von der Verwendung der chlorierten Aliphaten Perchlorethylen, Tetrachlorethan und 1,2,3-Trichlorpropan wurde abgesehen, da diese

Lösungsmittel negative Eigenschaften sowohl für den Benutzer (Toxizität) als auch für den Chromatographen (hohe Korrosivität) zeigen.^[90]

Ein weiteres Problem stellen die Schmelzpunkte von z.B. Diphenylether, Cyclohexanol und 1-Dodecanol dar, die in der Nähe oder leicht oberhalb der Raumtemperatur liegen. Cyclohexanol und 1-Dodecanol müssen erwärmt werden, um sie als mobile Phase verwenden zu können. Dies ist z.B. durch die Verwendung eines Wasserbades möglich. Bei der Verwendung von Diphenylether und TCB ist im Winter oder bei Verwendung einer Klimaanlage im Sommer darauf zu achten, dass die Lösungsmittelflaschen nicht zu kalt gelagert werden, um ein Auskristallisieren zu verhindern.

Prinzipiell darf die verwendete mobile Phase bei Raumtemperatur nicht zu viskos sein, um Probleme der Pumpe mit der Förderung der mobilen Phase zu umgehen. Ist die Viskosität der mobilen Phase zu hoch, kann diese von der Pumpe nicht mehr angesaugt werden.

Als Nichtlöser für Polyolefine eignen sich polare Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von mehr als 130 °C. Verwendet werden können z.B. Ethylenglykolmonobutylether (EGMBE) und Diethylenglykolmonobutylether (DEGBME), die in der Fraktionierung von Polyolefinen mittels TREF eingesetzt werden. Ebenfalls möglich ist der Einsatz von Dimethylformamid oder Benzylalkohol.

4.4 Säulenstabilität

Für die HT-SEC sind chromatographische Säulen kommerziell erhältlich. Als poröses Packungsmaterial wird in der Regel vernetztes Styrol-Divinylbenzol-Copolymer eingesetzt. Diese Säulen sind allerdings nicht für die Verwendung in der Gradienten-HPLC geeignet, da es durch den Lösungsmittelwechsel zur irreversiblen Schädigung des Säulenmaterials kommt. Damit erweist sich die Säulenauswahl für die HT-HPLC als problematisch, da hier experimentelles Neuland betreten wird. Literaturdaten über die Verwendung von stationären Phasen bei Temperaturen von über 100 °C bei Verwendung von Eluenten für Polyolefine liegen nicht vor.

Für die Säulenhersteller ist die Stabilität der stationären Phasen bei wechselndem oder sehr hohem bzw. niedrigem pH-Wert ein wichtiges Qualitätskriterium. Die Stabilität gegenüber organischen Eluenten wie etwa Toluol wird - wenn überhaupt - bis 80 °C garantiert. Angaben über die Stabilität dieser Säulenmaterialien bei höheren Temperaturen sind nicht verfügbar. Ein Grund hierfür mögen bisher fehlende HPLC-Applikationen sein, die unter hohen Temperaturen durchgeführt werden.

Mehrere aktuelle Übersichtsartikel befassen sich mit der thermischen und chemischen Stabilität von stationären Phasen für die HPLC, deren Fokus allerdings nicht auf Polymerapplikationen liegt.^{[91], [92], [93], [94]} In diesen Artikeln werden sowohl auf Metalloxid basierende NP-Materialien als auch chemisch modifizierte RP-Materialien behandelt. In keinem dieser Artikel werden als mobile Phasen Lösungsmittel für Polyolefine verwendet. Somit können aus diesen Artikeln nur Informationen über die thermische Stabilität der Säulen ohne Berücksichtigung von möglichen Applikationen erhalten werden. Der Einsatz von Silicium-, Zirkonium- und Aluminiumoxiden als stationäre Phase bei Temperaturen von über 100 °C ist prinzipiell möglich.^[92]

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Packungsmaterialien verwendet:

Normalphasen:

- Nucleosil 500, 300 und 100 (Kieselgel)
- Perfectsil 300 (Kieselgel)
- LiChrosorb 100 (Kieselgel)

Umkehrphasen:

- Discovery ZR PDB (Polybutadien-modifiziertes Zirkoniumoxid)
- Discovery ZR-Carbon C₁₈ (C₁₈-modifiziertes Zirkoniumoxid)
- HalSil 300 C₁₈ (C₁₈-modifiziertes Kieselgel)
- HalSil 300 C₈ (C₈-modifiziertes Kieselgel)
- Styrol-Divinylbenzol-Copolymer (nicht porös)
- Oligodimethylsiloxan funktionalisiertes Kieselgel
- Nucleosil 1000 C₁₈ (C₁₈-modifiziertes Kieselgel)

Die angegebenen Zahlen stehen für die Porengröße des jeweiligen Materials in Å. Die verwendeten Säulen haben eine Länge von 250 mm und einen Innendurchmesser von 4,6 mm (250 x 4,6 mm i.D.).

Durch die Verwendung unterschiedlicher mobiler Phasen kommt es zu einem Druckwechsel im chromatographischen System, der durch die unterschiedliche Viskosität des Eluenten hervorgerufen wird. Bei Umkehrphasen kommt es zusätzlich zu einem Umquellen der Oberflächenfunktionalisierung der stationären Phase.

Nach den in dieser Arbeit gesammelten Erfahrungen sind Kieselgele stabil gegen die in der HT-HPLC verwendeten mobilen Phasen und hohe Temperaturen. Die auf Zirkoniumoxid basierenden Umkehrphasen sind ebenso stabil wie die SDV-Copolymere und das mit Oligodimethylsiloxan funktionalisierte Kieselgel.

Die Säulenbetten der beiden HalSil-Säulen sind nach kurzem Einsatz kollabiert. Sie sind somit ungeeignet für die HT-HPLC.

Es liegen zwar bisher keine Langzeituntersuchungen zur Säulenstabilität vor, allerdings deuten die bisherigen Ergebnisse darauf hin, dass prinzipiell eine ganze Reihe von unterschiedlichen Packungsmaterialien für die HT-HPLC geeignet sind.

4.5 Sicherheit

Im Gegensatz zu den in der HT-SEC eingesetzten Säulen, welche für den Betrieb bei Temperaturen über 140 °C ausgelegt sind, werden für die HT-HPLC kommerzielle HPLC-Säulen aus Stahl verwendet. Diese Stahlsäulen sind allerdings für die Chromatographie bei Raumtemperatur ausgelegt worden. Dies führte bei einigen dieser Säulen dazu, dass es nach einiger Zeit zu Leckagen kam, weil sich Verschraubungen der Säule auf Grund der thermischen Belastung lösten. Die Brandgefahr durch den austretenden Eluenten stellt selbst bei Verwendung von brennbaren Lösungsmitteln im Ofen kein größeres Problem dar, da bei Flussraten von 1 ml/min nur sehr

kleine Mengen austreten können, bevor der Lösungsmittelsensor im Säulenofen die Pumpe stoppt. Viel größer ist die Gesundheitsgefahr durch Dämpfe des austretenden heißen Eluenten. So reizen etwa TCB-, ODCB- und Decalindämpfe selbst in kleinen Konzentrationen stark die Augen, Atemwege und die Haut.^[95]

Dies bedeutet, dass bei einer Leckage im Ofen dieser nur vorsichtig geöffnet werden darf, und er vor Handlungen im Ofen abgekühlt werden muss. Die verwendeten mobilen Phasen sind ohne Ausnahme gesundheitsschädlich und reizen bei Einwirkung mehr oder minder stark die Haut. Dies bedeutet, dass alle Arbeiten mit diesen Stoffen mit Handschuhen durchgeführt werden müssen. Ein weiteres Gefahrenfeld sind die hohen Temperaturen, welche an den Bauteilen herrschen. Um Verbrennungen zu vermeiden, sollten Arbeiten im Autosampler und im Ofen nur mit Schutzhandschuhen vorgenommen werden.

4.6 Vorbereitende Untersuchungen

Da es sich beim PL XT-220 um einen Prototypen handelt, stellt sich die Frage nach den Möglichkeiten und den Grenzen des Chromatographen. Aus diesem Grund werden das Injektionssystem, die Detektoren und die Pumpe eingehenden Tests unterzogen.

4.6.1 Injektionssystem

Aussagekräftige Ergebnisse in der HPLC können nur erhalten werden, wenn das Injektionssystem des Chromatographen zuverlässig und reproduzierbar arbeitet. Aus diesem Grund wurde untersucht, ob der für den Chromatographen neuentwickelte Autosampler (PL XTR) Injektionen reproduzierbar durchführen kann. Hierfür wurde eine Probe mehrfach in das chromatographische System injiziert. Die Injektion fand unter Verwendung beider Roboterarmen statt, um eventuell auftretende Probleme besser

identifizieren zu können. Wie aus Abbildung 4.7 ersichtlich ist, erfolgt die Injektion aus beiden Roboterarme bei einer Doppelinjektion absolut gleich.

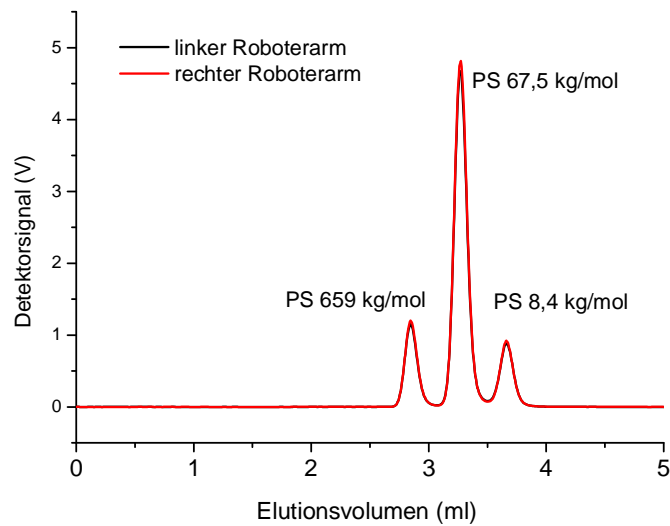


Abb. 4.7: Überlagerung von je 2 SEC-Chromatogrammen bei Injektion mit dem linken und rechten Roboterarm. Polystyrol-Standards 8,4, 67,5 und 659 kg/mol. Stationäre Phase: PLgel HTS-B (150 x 7,5 mm i.D.). Mobile Phase: TCB. Probenkonzentration 1 mg/ml. Injektionsvolumen: 50 µl. Temperatur: 140 °C. Detektor: ELSD.

Durch die Verwendung einer schnellen SEC-Säule ist mit dem PL XT-220 die Bestimmung des Molekulargewichts einer Probe innerhalb von 5 Minuten möglich (Abbildung 4.8).

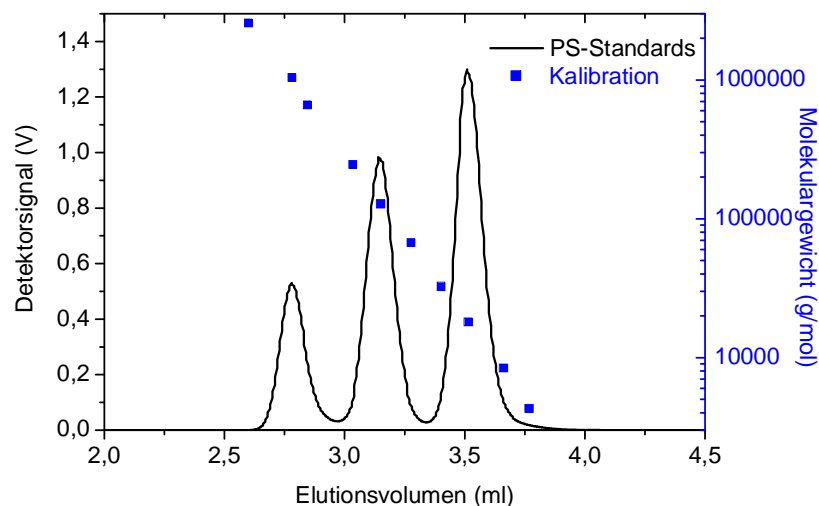


Abbildung 4.8: Chromatogramm von PS-Standards 1,04, 18,1 und 128 kg/mol mit Kalibration (blau). Stationäre Phase: PLgel HTS-B (150 x 7,5 mm i.D.). Mobile Phase: TCB. Probenkonzentration: 1 mg/ml. Injektionsvolumen: 50 µl. Temperatur: 140 °C. Detektor: ELSD.

Nicht reproduzierbare Injektionen sind nach den gesammelten Erfahrungen selten auf das Injektionssystem (z.B. durch Verunreinigung der Injektionsschleife) sondern meist auf eine nicht vollständig gelöste Probe zurückzuführen.

4.6.2 Detektoren

Die Auswahl an geeigneten Detektoren für die HT-HPLC von Polyolefinen ist sehr eingeschränkt. Neben dem in konventionellen HT-SEC-Chromatographen verwendeten Brechungsindexdetektor kann der verdampfende Lichtstreuendetektor (*evaporative light scattering detector*, ELSD) eingesetzt werden. Der ELSD hat sich in der HPLC bei Raumtemperatur als Detektor in der Polymeranalytik bewährt. Der Detektor vernebelt unter Verwendung eines Stickstoff- oder Pressluftstromes das Eluat zu einem Aerosol. Dieses wird in ein geheiztes Flugrohr geleitet, in dem die leicht flüchtigen Komponenten verdampft werden. Aus nichtflüchtigen Bestandteilen (z.B. Polymer) in der mobilen Phase werden in diesem Schritt Partikel gebildet. Am Ende des Flugrohres wird an diesen Partikeln Licht gestreut, über dessen Intensität das Detektorsignal erzeugt wird (Abb. 4.9).

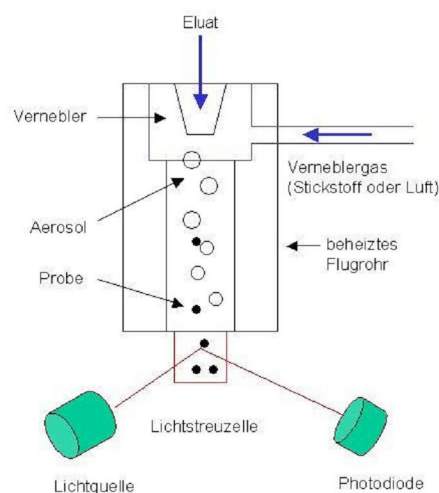


Abb. 4.9: Allgemeiner Aufbau eines ELSD.

Der ELSD erzeugt sein Signal durch Lichtstreuung, allerdings ist der Name Lichtstredetektor missverständlich, da mit ihm im Gegensatz zur Laser-Lichtstreuung in Lösung, keine Informationen über das Molekulargewicht der Probe erhalten werden.^{[96], [97]} Der ELSD hat verglichen mit dem RI-Detektor ein um bis zu zwei Größenordnungen besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis.^[98]

Da die mobile Phase bei der Detektion durch Verdampfung entfernt wird, liefert der ELSD eine stabile Basislinie, auch wenn Lösungsmittelgradienten angewandt werden. Die Verdampfung des Lösungsmittels erschwert allerdings die Detektion von leichtflüchtigen Verbindungen, da diese ebenfalls verdampft werden, und somit nicht detektiert werden können.^[99] Dies stellt in der Analytik von Makromolekülen in der Regel kein Problem dar. Das Detektorsignal des ELSD ist abhängig von der injizierten Probenmenge. Dieser exponentielle Zusammenhang zwischen injizierter Masse und Peakfläche kann in Abbildung 4.10 beobachtet werden.

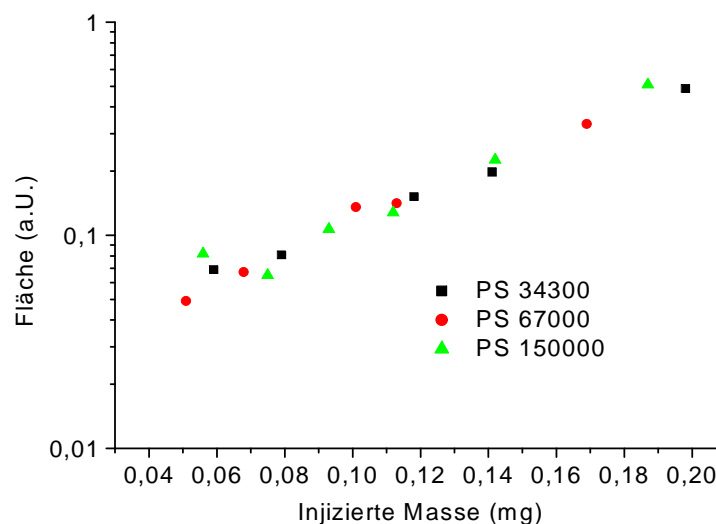


Abb. 4.10: Abhängigkeit der Peakfläche von der injizierten Masse und des gewichtsmittleren Molekulargewichts von Polystyrolstandards. Stationäre Phase: PLgel HTS-B (150 x 7,5 mm i.D.). Mobile Phase: TCB. Temperatur: 140 °C. Detektor: ELSD.

Des Weiteren ist aus Abbildung 4.10 zu erkennen, dass die Peakfläche im vorliegenden Fall nicht vom Molekulargewicht des injizierten Polymeren abhängt, wie es auch von Schulz *et al.* gefunden wurde.^[98]

Ein großer Vorteil des ELSD ist, dass nur positive Detektorsignale erhalten werden. Bei der Detektion von Copolymeren unter Verwendung eines RI-Detektors kann es vorkommen, dass eine Komponente ein positives Signal relativ zur mobilen Phase aufweist, während die zweite Komponente ein negatives Signal erzeugt. Ein solches System ist z.B. PE und PS in TCB bei 140 °C, wie dies in Abbildung 4.11. dargestellt ist.

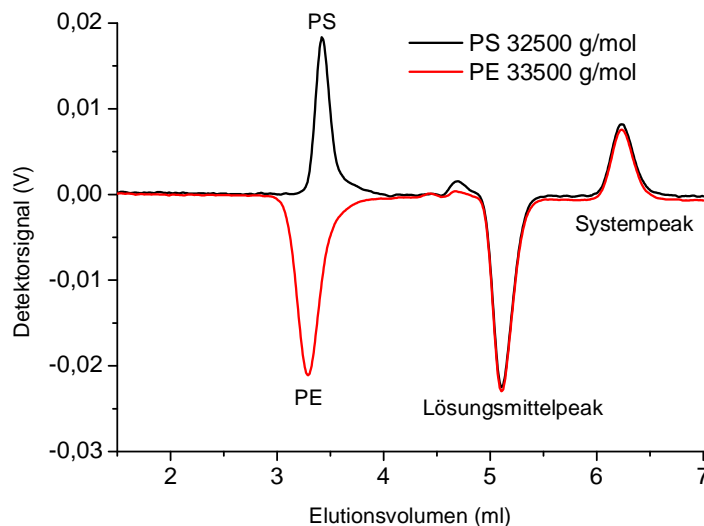


Abb. 4.11: RI-Detektorsignale von PE- und PS-Standards mit ähnlichen Molekulargewichten. Stationäre Phase: PLgel HTS-B (150 x 7,5 mm i.D.). Mobile Phase: TCB. Probenkonzentration 1 mg/ml. Injektionsvolumen: 50 µl. Temperatur: 140 °C. Detektor: RI.

Zu erkennen ist, dass die beiden Polymersignale bei 3,2 bzw. 3,5 ml bezogen auf die Basislinie ein unterschiedliches Vorzeichen aufweisen (der Peak bei 5,2 ist der Lösungsmittelpeak und der Peak bei 6,3 ml ist ein Systempeak des Chromatographen). Dieser Effekt schränkt die Eignung des RI als Detektor für die Analytik von Copolymeren ein, da hier die unterschiedliche Zusammensetzung von z.B. Ethylen-Styrol-Copolymeren einen Einfluss auf das Detektorsignal hat. Der RI-Detektor misst Veränderungen des Brechungsindex der mobilen Phase. Diese Änderungen werden durch eluierendes Polymer hervorgerufen, das durch die Detektorzelle wandert. Aufgrund des Brechungsindexunterschieds zwischen dem Polymer und der mobilen Phase wird eine Ab- oder Zunahme des Brechungsindex detektiert. Dieser Brechungsindexunterschied wird im Fall

von Ethylen-Styrol-Copolymeren maßgeblich durch die chemische Zusammensetzung bestimmt. Während der Ethylenanteil einen Abfall des Brechungsindex relativ zum Eluenten hervorruft, sorgt der Styrolanteil für einen relativen Anstieg des Brechungsindex. Im ungünstigsten Verhältnis zwischen Ethylen und Styrol im Copolymer eliminieren sich beide Änderungen und es wird kein RI-Detektorsignal (Basislinie) erhalten.

4.6.3 Reproduzierbarkeit des Gradienten

Sowohl die Reproduzierbarkeit des Gradienten als auch die Flusstabilität der Pumpe sind für die Gradienten-HPLC von essentieller Bedeutung. Die Überwachung der Reproduzierbarkeit des Gradienten ist bei der Hochtemperatur-HPLC nicht trivial.

Der RI-Detektor kann nicht zur Überwachung der Zusammensetzung der mobilen Phase im Gradienten eingesetzt werden, da der Gradient auf Grund der Veränderung des Brechungsindex der mobilen Phase den Detektor selbst bei kleinsten Veränderungen der Zusammensetzung der mobilen Phase sättigt (siehe auch Abb. 7.5).

Der ELSD kann ebenfalls nicht eingesetzt werden, da die mobile Phase in diesem nicht detektiert wird. Die einzige Möglichkeit besteht in der Verfolgung der Pumpendrucke während Gradientenlaufs. Durch die Änderung der Zusammensetzung der mobilen Phase kommt es auf Grund unterschiedlicher Viskositäten der Komponenten zu einer Änderung des Gegendrucks im chromatographischen System, wie dies in Abbildung 4.12 dargestellt ist.

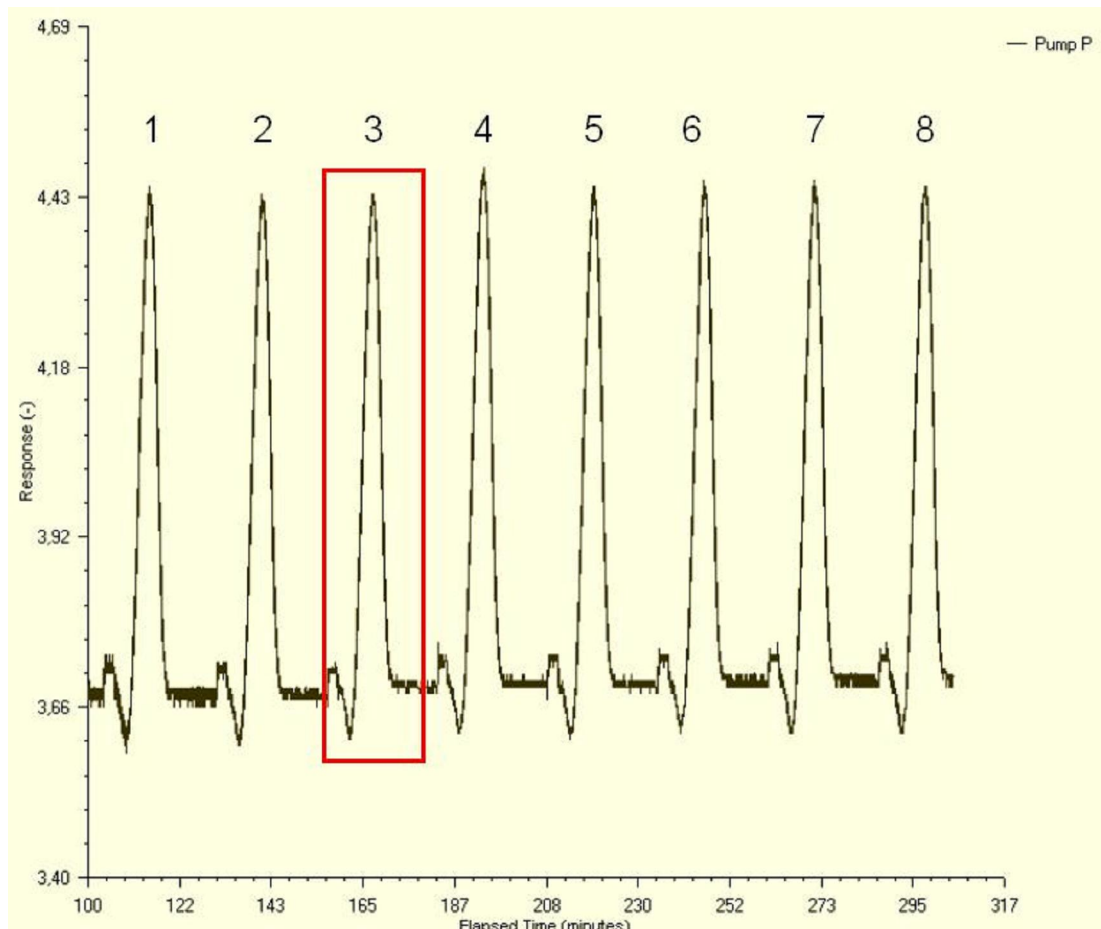


Abb. 4.12: Screenshot der Steuersoftware des PL XT-220, Druckverlauf in der Gradienten-HPLC.

In Abbildung 4.12 ist der Druckverlauf von insgesamt acht Gradientenmessungen (Kapitel 7, Abb. 7.4) abgebildet. Aufgetragen ist der Druck in HPa gegen die Elutionszeit. Der rote Kasten markiert einen Gradientenlauf, der mit einem kleinen Druckanstieg bei der Injektion beginnt. Durch die Änderung der mobilen Phase im Gradienten erhöht sich in diesem Gradientensystem der Druck. Nach Wiedererreichen der Startzusammensetzung der mobilen Phase stabilisiert sich der Druck und eine neue Injektion kann erfolgen. Wie aus Abbildung 4.12 eindeutig hervorgeht, erfolgt die Produktion des Gradienten mit einer ausgezeichneten Reproduzierbarkeit.

Ein Überblick über die mit ihm durchgeführten Arbeiten sowie über technische Details des Chromatographen wurden als Publikation in der Chromatographiefachzeitschrift *LC&GC* eingereicht.^[100]

5 Chromatographie unter kritischen Bedingungen von PMMA bei 140 °C

Die Chromatographie unter kritischen Bedingungen ist eine wichtige HPLC-Methode zur Auftrennung von Blockpolymeren und Polymerblends. Für Raumtemperaturbedingungen sind mehr als 150 LCCC-Systeme in der Polymeranalytik bekannt. Es sind allerdings keine Systeme für Bedingungen publiziert, die für eine Chromatographie von Polyolefinen geeignet wären.^[45] Bei der Synthese von Blockcopolymeren aus Ethylen und Methylmethacrylat können neben dem gewünschten Blockcopolymer auch die jeweiligen Homopolymere PE und PMMA gebildet werden (Abb. 5.1).

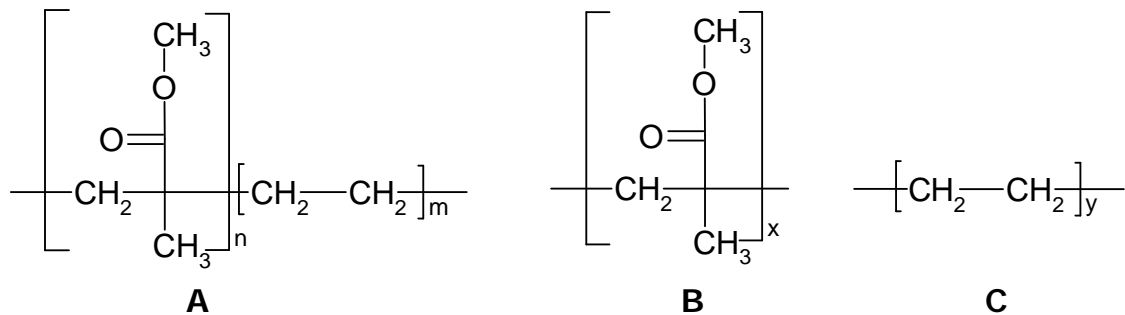


Abb. 5.1: Mögliche Komponenten eines Produktgemisches, dass bei der Copolymerisation von Ethylen und Methylmethacrylat gebildet wird.

Alle erhaltenen Komponenten (Abb. 5.1 A-C) weisen Molekulargewichtsverteilungen auf. Zusätzlich wird das Blockpolymer aus PMMA- und PE-Blöcken aufgebaut, die ihrerseits Verteilungen im Molekulargewicht aufweisen. Die entstandenen Blockpolymere sind weiterhin chemisch heterogen, da sich je nach dem Massenverhältnis der Blöcke der Comonomergehalt der Blockpolymere unterscheidet.

Für die chromatographische Trennung dieses komplexen Produktgemischs müssen zuerst geeignete Lösungsmittel gefunden werden, die ein vollständiges Lösen der Probe ermöglichen. Die beiden Homopolymere stellen hierbei die beiden Extreme in der Zusammensetzung dar, deren Löslichkeit getestet werden muss. Da PE nur bei hohen Temperaturen löslich ist, kommen als Probenlösungsmittel nur hochsiedende Lösungsmittel in Frage. Ein weiteres Problem bei der Suche nach geeigneten Lösungsmitteln ist der große Polaritätsunterschied zwischen dem unpolaren PE und dem polaren PMMA. Ein Lösungsmittel, dass sowohl PE als auch PMMA bei

hohen Temperaturen zu lösen vermag, ist auch in der Lage die Ethylen-block-Methylmethacrylat-Copolymere zu lösen.

Für die Entwicklung eines chromatographischen Systems, dass in der Lage ist, die Ethylen-block-Methylmethacrylat-Copolymere nach der chemischen Zusammensetzung zu trennen, ist es sinnvoll mit der chromatographischen Trennung eines Blends aus PE und PMMA zu beginnen. Dieser Blend beinhaltet die Extreme der möglichen chemischen Zusammensetzungen der Copolymere. Für dieses Trennsystem müssen mobile und stationäre Phasen identifiziert werden, die eine Trennung nach der unterschiedlichen chemischen Struktur und Polarität der beiden Polymere ermöglichen. Ein solches System wurde von Sven Graef bei einem Forschungsaufenthalt am Deutschen Kunststoff-Institut entwickelt, und zur Trennung der vorliegenden Ethylen-block-Methylmethacrylat-Copolymere genutzt.^[33]

Auf dieses System soll im Folgenden näher eingegangen werden.

5.1 Kritische Bedingungen von PMMA im System

TCB/Cyclohexanon bei 140 °C

Da für das unpolare PE keine reversiblen Adsorptionssysteme in der Literatur bekannt sind, wurde ein System gesucht, bei dem PE im SEC-Modus und PMMA unter kritischen Bedingungen eluiert. Da PMMA polare Estergruppen enthält, wurde als stationäre Phase ein polares Kieselgel ausgewählt. Des weiteren mussten Lösungsmittel gefunden werden, die ein vollständiges Lösen von PE- und PMMA-Homopolymeren ermöglichen. Das Elutionsverhalten von PMMA in unterschiedlichen mobilen Phasen wurde untersucht, um geeignete Eluenten für das chromatographische System zu identifizieren. Um Löslichkeitsprobleme des Polyethylens auszuschließen, wurden diese Experimente bei 140 °C durchgeführt. Die Untersuchungen zeigten, dass PMMA bei Verwendung von TCB als mobiler und Kieselgel als polarer stationärer Phase vollständig adsorbiert wird (LAC-Modus). Die Desorption des adsorbierten PMMA ist mittels Spülen der Säule mit Cyclohexanon möglich. In reinem Cyclohexanon eluieren PE und PMMA im SEC-Modus.

Durch Variation der Zusammensetzung der mobilen Phase kann das Elutionsverhalten des PMMA beeinflusst werden. Kritische Bedingungen für PMMA liegen vor, wenn PMMA-Standards mit unterschiedlichen Molekulargewichten bei gleichem Elutionsvolumen eluieren. Dies ist der Fall, wenn ein Gemisch von TCB und Cyclohexanon im Verhältnis 34,5:65,5 Vol.% sowohl als Probenlösungsmittel als auch als mobile Phase verwendet wird. Bei dieser Zusammensetzung der mobilen Phase eluiert PE im SEC-Modus.

Die Untersuchungen von Graef wurden mit einem Waters 150C Hochtemperatur- SEC-Chromatograph mit isokratischer Pumpe durchgeführt. Die mobile Phase wurde per Hand in einem Vorratsgefäß vorgemischt. Das vorgemischte Lösungsmittel wurde als Probenlösungsmittel und als mobile Phase verwendet. Die Zusammensetzung im Vorratsgefäß wurde hierbei durch Zugaben der beiden Lösungsmittel so weit modifiziert, bis kritische Bedingungen für das zu untersuchende Polymer eingestellt waren.

5.2 Experimente mit dem PL XT-220

Im Gegensatz zur Waters 150C verfügt die PL XT-220 über eine binäre HPLC-Pumpe, was die Möglichkeit eröffnet, die benötigte mobile Phase kontinuierlich zu mischen. Diese Vorgehensweise hat sich in der Chromatographie unter kritischen Bedingungen bei Raumtemperatur bewährt. Da es sich beim PL XT-220 um einen Prototypen handelt, ist die Trennung von Ethylen-block-Methylmethacrylat-Copolymeren mittels LCCC eine Möglichkeit die Leistungsmöglichkeiten des Instruments zu testen. Probleme des Chromatographen sollten hier besonders auffällig werden, da sowohl die Reproduzierbarkeit des Mischens der mobilen Phase, als auch die Thermostatisierung des Säulenofens einen starken Einfluss auf die LCCC-Bedingungen haben.

5.3 Optimierung der mobilen Phase

Bei der Verwendung von TCB als Probenlösungsmittel treten Probleme mit der Löslichkeit von höhermolekularem PMMA ($M_w > 200 \text{ kg/mol}$) auf. Die Löslichkeitsprobleme manifestieren sich in langen Lösezeiten (bis zu 8 h bei 160°C) und Druckprobleme im chromatographischen System die durch Mikrogele ausgelöst werden. Diese Probleme können durch die Verwendung eines besseren Probenlösungsmittels als TCB vermieden werden. Aus diesem Grund wurde in einem ersten Schritt ein Ersatz für TCB als Probenlösungsmittel gesucht. Für die Löslichkeitsversuche wurden je ein PMMA- ($M_w 280 \text{ kg/mol}$) und ein PE-Standard ($M_w 170 \text{ kg/mol}$) verwendet. Da über die Löslichkeit von PMMA in Lösungsmitteln von PE in der Literatur kaum Daten vorliegen, wurde die Löslichkeit von PMMA in folgenden Lösungsmitteln getestet: 1,3-Dichlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol (ODCB), Hexylacetat, 1-Decanol, Decalin, 2-Ethylhexylacetat, Cyclohexylacetat, Diphenylether und Cyclohexanol. Mit Ausnahme von 1-Decanol und Decalin lösen alle Lösungsmittel das PMMA bei 140°C .

In einem zweiten Schritt wurde untersucht, ob die Verwendung dieser Lösungsmittel als Eluent zu einer Adsorption von PMMA auf unterschiedlichen Kieselgelen bei 140°C führt. Als stationäre Phasen kamen mit Nucleosil 500, Perfectsil 300 und LiChrosorb 100 gefüllte HPLC-Säulen zum Einsatz. ODCB und Hexylacetat führten zu einer vollständige Adsorption der PMMA-Standards auf allen untersuchten Säulen. Als stationäre Phase für die weiteren Versuche wurde die Perfectsil 300-Säule verwendet. Beim Einsatz des Hexylacetats kam es auf Grund des starken Eigengeruchs der Chemikalie im erhitzten Zustand trotz Absaugung des Chromatographen zu einer Geruchsbelastung der Laborluft. Daher wurde auf die Verwendung des Hexylacetats verzichtet. ODCB als Probenlösungsmittel und mobile Phase führte nicht zu den bei TCB beobachteten Druckproblemen im chromatographischen System.

Wenn ODCB als mobile Phase und Perfectsil 300 als stationäre Phase verwendet werden, wird PMMA vollständig adsorbiert. Eine Elution des adsorbierten Polymers ist mit Cyclohexanon möglich.

Die Suche nach den kritischen Bedingungen erfolgt mit dem PL XT-220 unter Verwendung der Lösungsmittelrecyclingkapillare folgendermaßen:

- Ein Lösungsmittelgemisch mit einer bestimmten Zusammensetzung wird von der Pumpe durch das chromatographische System gefördert.
- Die chromatographische Säule wird mit der mobilen Phase konditioniert (ca. 4 Säulenvolumina entsprechen ca. 10-15 ml je nach verwendeter Säule).
- Durch Verwendung der Lösungsmittelrecyclingkapillare wird die mobile Phase dem System entnommen, und als Probenlösungsmittel verwendet. Hierbei ist zu beachten, dass der erste Milliliter Lösungsmittel verworfen werden sollte, um auch die Lösungsmittelrecyclingkapillare vollständig mit der von der Pumpe gemischten mobilen Phase zu füllen.
- Mehrere PMMA-Standards mit unterschiedlichen Molekulargewichten (z.B. zwischen 5.000 und 100.000 g/mol) werden in der mobilen Phase für 30 Minuten bei 160 °C gelöst. Hierbei ist zu beachten, dass das Probenfläschchen fest verschlossen ist, um eine Verdampfung des Probenlösungsmittels zu verhindern.
- Nach erfolgter Injektion wird das Elutionsverhalten der PMMA-Standards bestimmt. Die Zusammensetzung der mobilen Phase wird so lange variiert, bis kritische Bedingungen erreicht werden, d.h. dass Standards mit unterschiedlichen Molekulargewichten das gleiche Elutionsvolumen im Peakmaximum aufweisen.
- Anschließend werden weitere PMMA-Standards mit unterschiedlichen Molekulargewichten injiziert, um die Lage der kritischen Bedingungen zu verifizieren und gegebenenfalls zu justieren.

Kritische Bedingungen für PMMA wurden bei einem Gemisch von ODCB und Cyclohexanon im Verhältnis von 43:57 Vol.% gefunden (Abb. 5.2). Unter den kritischen Bedingungen eluiert PMMA ohne Einfluss des Molekulargewichts bei 3,2 ml. Wird der Anteil an ODCB erhöht, eluiert PMMA im LAC-Modus, wird er erniedrigt, so wird PMMA im SEC-Modus eluiert. PE eluiert unter den kritischen Bedingungen von PMMA im SEC-Modus. Als Detektor kann nur

der ELSD verwendet werden, da ein ausgeprägter Lösungsmittelpeak die Detektion mit dem RI-Detektor unmöglich macht.

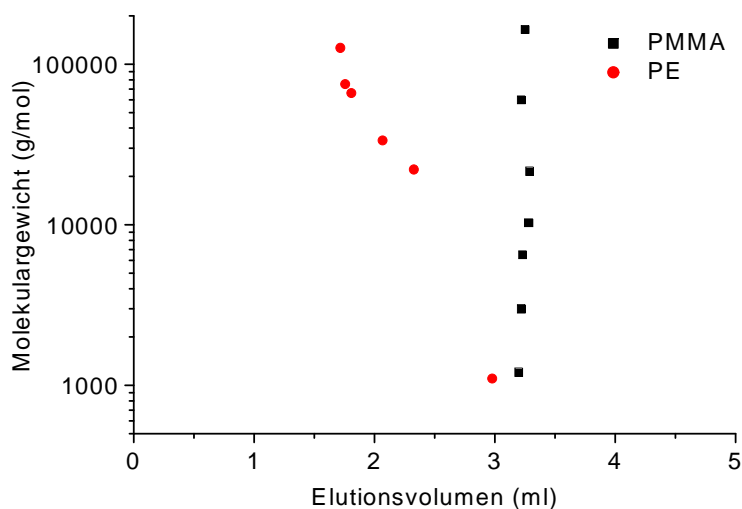


Abb. 5.2: Auftragung des Elutionsvolumens von PMMA- und PE-Standards unterschiedlicher Molekulargewichte unter kritischen Bedingungen für PMMA. Stationäre Phase: Perfectsil 300 (250 x 4,6 mm i.D.). Mobile Phase: ODCB/Cyclohexanon 43:57 Vol.%. Probenkonzentration: 1 mg/ml. Injektionsvolumen: 50 µl. Temperatur: 140 °C. Probenlösungsmittel: mobile Phase. Detektor ELSD.

5.4 HT-LCCC von Ethylen-block-Methylmethacrylat-Copolymeren

Das in Kapitel 5.3 entwickelte chromatographische System ist für die Trennung von Ethylen-block-Methylmethacrylat-Copolymeren nach der chemischen Zusammensetzung geeignet. Am kritischen Punkt erscheint im Produkt vorliegendes PMMA-Homopolymer unabhängig von seinem Molekulargewicht stets bei einem Elutionsvolumen von 3,2 ml. Das Ethylen-block-Methylmethacrylat-Copolymer und PE werden wegen ihrer niedrigeren Polarität im SEC-Modus eluiert.

Die Synthese der untersuchten Ethylen-block-Methylmethacrylat-Copolymere erfolgte unter Verwendung eines Metallocen-Katalysators in der Arbeitsgruppe Höcker an der RWTH Aachen.^[19] Der Katalysator wurde *in situ* durch die Reaktion von $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})\text{ZrMe}_2$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Toluol hergestellt. Die Reaktionsbedingungen für die Copolymerisation sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tab. 5.1: Reaktionsbedingungen der Ethylen-block-Methylmethacrylat-Copolymere

Probe	Dauer der Ethylenzugabe (min)	MMA (mg)	B(C ₆ F ₅) ₃ (g)	Me ₂ C(Cp)(Ind)ZrMe ₂ (g)	Polymerisationszeit (min)
T1	1	9,9	0,77	0,32	120
T8	12,5	9,7	0,96	0,48	120
T9	15	9,6	1,38	0,36	120
T11	20	9,6	1,53	0,34	120

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass vier untersuchten Blockpolymere ist sehr heterogen aufgebaut sind. Aus HT-SEC- und CRYSTAF-Messungen der Proben geht hervor, dass die Proben T1 und T8 hochmolekulares PE enthalten, während bei T9 und T11 kein PE gefunden wird. Das Vorliegen von Ethylen-block-Methylmethacrylat-Copolymeren konnte bei CRYSTAF-Messungen in den Proben T8, T9 und T11 bestätigt werden.

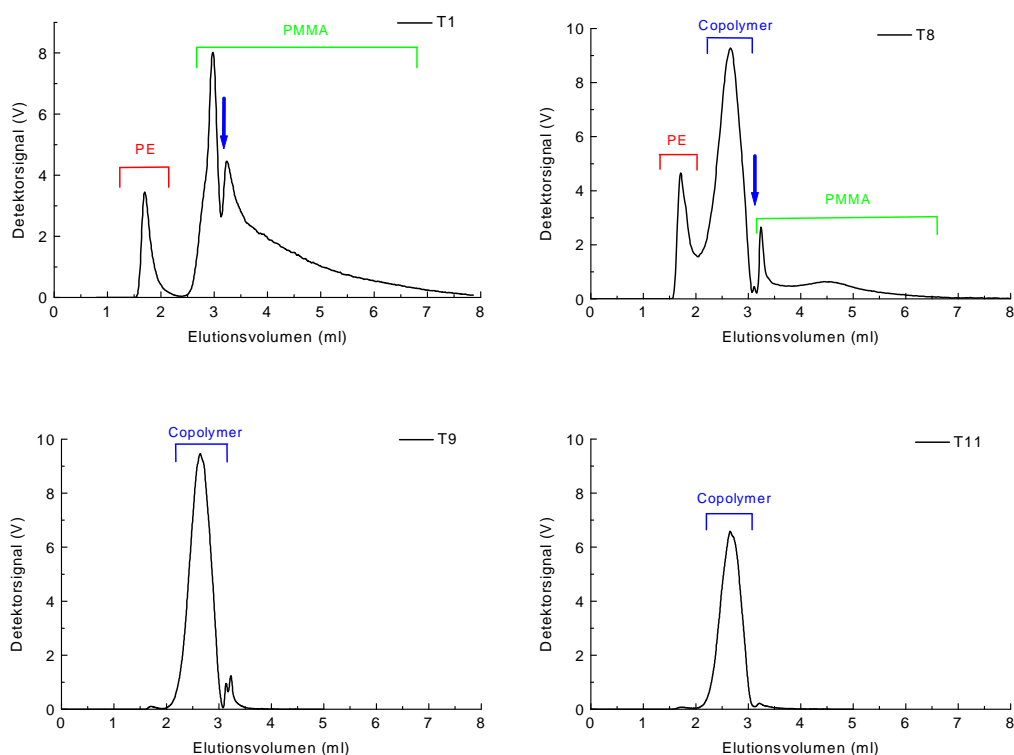


Abb. 5.3: LCCC-Chromatogramme der Proben T1, T8, T9 und T11 unter kritischen Bedingungen für PMMA, experimentelle Bedingungen siehe Abb. 5.2.

Bei den in Abbildung 5.3 dargestellten LCCC-Chromatogrammen ist bei den Proben T1, T8 und T9 bei 3,2 ml ein „Einbrechen“ des Detektorsignals zu beobachten. Dies ist besonders bei Probe T1 ausgeprägt. Der verwendete ELSD hat offensichtlich in der Nähe des kritischen Punktes bzw. nahe des Probenlösungsmittelpeaks Probleme mit der Detektion. Ein solches Verhalten wurde bei der LCCC bei Raumtemperatur bei Verwendung eines ELSD bisher nicht beobachtet. Zum jetzigen Zeitpunkt sind über dieses Problem keine weiteren Aussagen möglich, da dieses System das erste LCCC-System bei hohen Temperaturen ist, das die gemischte mobile Phase unter Verwendung einer binären Pumpe erzeugt. Bei den Untersuchungen von Graef ist ein solches Phänomen nicht beobachtet worden. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob es sich um ein generelles Problem des Chromatographen z.B. beim Mischen des binären Eluenten handelt.

Unter LCCC-Bedingungen für PMMA eluiert Probe T1 in zwei Peaks. Der Peak bei 1,6 ml kann PE zugeordnet werden, das erwartungsgemäß im SEC-Modus eluiert. Der zweite sehr breite Peak besteht aus PMMA. Dieses ungewöhnliche Elutionsverhalten kann mehrere Gründe haben. Zum einen reagiert die LCCC sehr empfindlich auf unterschiedliche Endgruppen im Polymer. Zum anderen ist die Porengröße der stationären Phase eventuell zu klein für die untersuchten Polymere; die Ausschlussgrenze der Säule liegt im Bereich von 150 bis 200 kg/mol. Bei Molekulargewichten oberhalb der Ausschlussgrenze sind die kritischen Bedingungen nicht mehr gegeben, und stärkere Adsorptionseffekte können zum beobachteten Tailing führen (Elutionsbereich zwischen 3,5 und 8 ml). Auch eine leicht zu LAC-Bedingungen verschobene Zusammensetzung der mobilen Phase würde zu dem beobachteten Tailing führen. Die Probe T1 besteht offensichtlich aus einem Blend aus PE und PMMA und enthält kein Copolymer.

Probe T8 zeigt einen Peak bei 1,8 ml, der ebenfalls dem PE zugeordnet werden kann. Des weiteren wird ein breiter Peak zwischen 3,5 und 6 ml detektiert, der aus PMMA besteht. Im Hauptpeak bei 2,7 ml eluiert das Copolymer. Diese Probe setzt sich somit aus den beiden Homopolymeren und dem Copolymer zusammen. Schließlich erkennt man, dass die Proben T9 und T11 hauptsächlich aus dem gewünschten Copolymer bestehen. Homopolymere liegen in diesen Proben nur in geringer Konzentration vor.

Diese Ergebnisse korrelieren sowohl mit den Ergebnissen aus HT-SEC- und CRYSTAF-Messungen, als auch mit den von Graef durch HT-LCCC erhaltenen Informationen über den Aufbau der Proben.

Die analytischen Befunde zeigen, dass die gewählten Synthesebedingungen zur Herstellung der Blockcopolymere nicht optimal waren. Ein Verhältnis von $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})\text{ZrMe}_2$ zu $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ von größer als 1:3 (siehe Tabelle 5.1), führt zur Bildung von Ethylen-block-Methylmethacrylat-Copolymeren als Hauptprodukt der Synthese.

Die Ergebnisse zur Analytik von Ethylen-block-Methylmethacrylat-Copolymeren mittels LCCC und anderer, teils neu entwickelter Analysemethoden für diese Polymere sind Bestandteil einer Publikation in der Fachzeitschrift *e-Polymers*.^[101]

5.5 Fazit

Diese vorliegenden Ergebnisse zeigen eindrucksvoll, dass die Chromatographie unter kritischen Bedingungen bei Temperaturen von 140 °C möglich ist. Mit dem PL XT-220 ist ein Instrument vorhanden, welches in der Lage ist die gemischte mobile Phase mit einer hohen Reproduzierbarkeit und Genauigkeit zu mischen. Ebenso ist die Temperierung des Säulenofens sehr konstant. Die Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln als mobile Phasen und Kieselgel als stationäre Phase ermöglicht damit die Wechselwirkungschromatographie von Olefinencopolymeren.

Im vorliegenden System wird allerdings ein Detektionsproblem des verwendeten ELSD beobachtet. Das Phänomen des Einbrechens des Signals in der Nähe kritischen Punktes muss in weiteren Experimenten untersucht werden.

6 Chromatographie von Ethylen-Styrol-Copolymeren bei 140 °C

Zur Trennung von Copolymeren, die aus unpolarem Ethylen und polarem Methylmethacrylat aufgebaut sind, konnte ein chromatographisches System entwickelt werden, dass auf spezifischen Wechselwirkungen des Polymethylmethacrylats mit einer polaren stationären Phase beruht. Es ist zu untersuchen, ob dies ebenfalls für Ethylencopolymere mit unpolaren Comonomeren wie etwa Styrol möglich ist. Es müssen somit SEC- und LAC-Bedingungen für PS bei 140 °C gefunden werden, mit denen Trennsysteme entwickelt werden können, die sowohl statistische als auch segmentierte Ethylene-Styrol-Copolymere nach der chemischen Zusammensetzung auftrennen können. Hierfür müssen geeignete stationäre und mobile Phasen identifiziert werden.

6.1 Stand der Literatur

Zur Charakterisierung von Ethylen-Styrol-Copolymeren wurde bisher nur von Lyons *et al.* die Wechselwirkungschromatographie eingesetzt.^[102] Die Proben wurden hierbei erfolgreich nach chemischer Zusammensetzung getrennt. Im vorliegenden Fall erfolgte die Trennung nach steigendem Styrolgehalt im Copolymer. Für die Trennungen kamen drei unterschiedliche chromatographische Systeme zum Einsatz, siehe Tabelle 6.1.

Tab. 6.1: Von Lyons *et al.*^[102] verwendete chromatographische Methoden zur Trennung von E-S-Copolymeren

System	1	2	3
Säulenmaterial	C ₁₈ -mod. Kieselgel	Nitrophenyl-mod. Kieselgel	Kieselgel
Mobile Phase 1	Acetonitril	Hexan	Cyclohexan
Mobile Phase 2	THF	THF	Chloroform
Temperatur (°C)	50	30	80

Die Trennung von Copolymeren mit höheren Ethylgehalten konnte in dieser Publikation nicht gezeigt werden, da diese Copolymere auf Grund ihrer höheren Kristallinität nicht mehr unter den gewählten experimentellen Bedingungen in den mobilen Phasen löslich waren.

6.2 Voraussetzungen für ein LAC-System von PS

Da keine LAC-Bedingungen für PS in Lösungsmitteln für Polyolefine in der Literatur bekannt sind, müssen zuerst geeignete mobile und stationäre Phasen identifiziert werden, die eine Adsorption von PS ermöglichen. Die Anforderungen an ein derartiges System sind wie folgt:

1. Die verwendete stationäre Phase muss bei den verwendeten drastischen Bedingungen stabil sein (thermische Belastung, Druckwechsel bei Gradientenläufen).
2. Im Starteluenten sollte das PS vollständig auf der stationären Phase adsorbiert werden, während PE im SEC-Modus von der Säule eluiert.
3. Durch einen Lösungsmittelgradienten soll das PS desorbiert und eluiert werden.

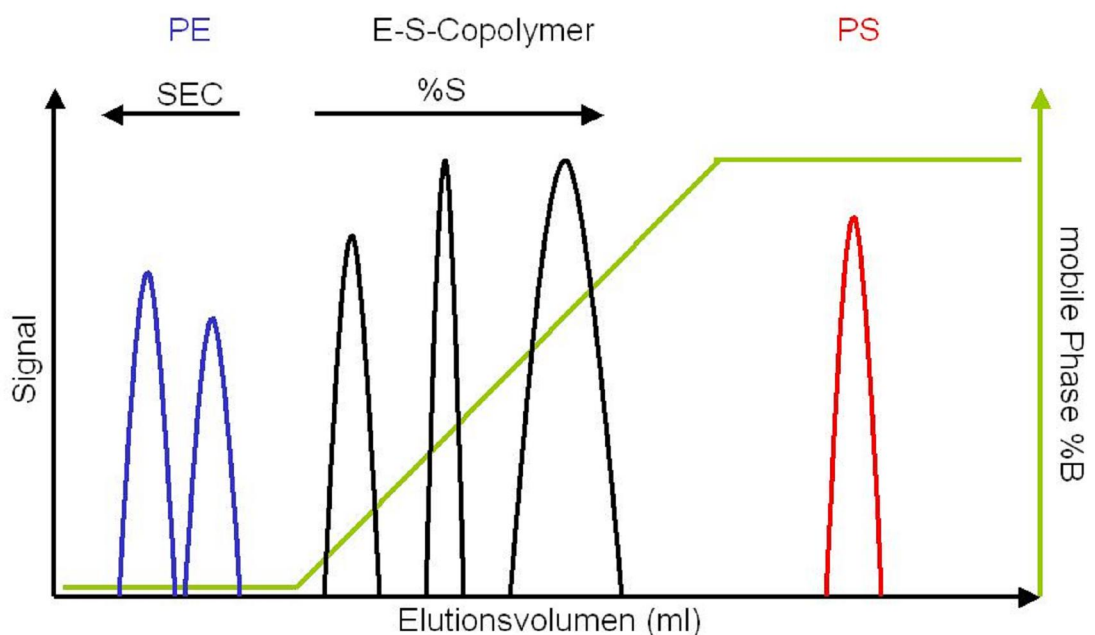


Abb. 6.1: Angestrebter Elutionsverlauf der Trennung von E-S-Copolymeren nach der chemischen Zusammensetzung.

Die Trennung von E-S-Copolymeren findet in diesem System nach dem Styrolgehalt im Copolymer statt, wie dies in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt ist. Die Adsorption des Copolymers auf der stationären Phase ist umso größer, je größer der Anteil des wechselwirkenden Monomers (in diesem Fall des Styrols) ist. Durch den Lösungsmittelgradienten wird somit zuerst das am schwächsten adsorbierte Polymer (kleinster Styrol-Gehalt) desorbiert und eluiert, während das Elutionsvolumen mit dem Styrolgehalt steigt.

6.3 Suche von LAC-Systemen für PS bei 140 °C

In Löslichkeitstests wurde gefunden, dass sich PE und PS in TCB, ODCB, Decalin und Cyclohexanon bei 140 ° lösen. Diese Lösemittel eignen sich somit als mobile Phasen. Um eine mögliche Adsorption von PS bei Verwendung dieser mobilen Phasen zu untersuchen, wurden folgende mit unterschiedlichen Kieselgelmaterialien gepackte HPLC-Säulen verwendet:

- Nucleosil 500, Partikeldurchmesser 5 µm
- Perfectsil 300, Partikeldurchmesser 5 µm
- LiChrosorb 100, gebrochene Partikel mit mittlerem Durchmesser von 5 µm

Weiterhin wurden unpolar modifizierte Säulenmaterialien eingesetzt:

- Discovery ZR PDB (Polybutadien-modifiziertes Zirkoniumoxid)
- Discovery ZR-Carbon C₁₈ (C₁₈-modifiziertes Zirkoniumoxid)
- Styrol-Divinylbenzol-Copolymer (nicht porös)
- Nucleosil 1000 C₁₈ (C₁₈-modifiziertes Kieselgel).

Die in der jeweiligen mobilen Phase gelösten PE- und PS-Standards wurden nacheinander auf die Säulen injiziert und das jeweilige Elutionsvolumen und die Peakfläche bestimmt. Die Auswahl der unterschiedlichen Säulen erfolgte hierbei über das Säulenschaltventil. Nach dem Wechsel der Säule wird diese zunächst mit ca. 15 ml mobiler Phase konditioniert, bevor die nächste

Injektion erfolgt. Mit dieser Methode ist eine effektive Identifizierung von Adsorptionssystemen für PS möglich, ohne den Säulenofen zu öffnen.

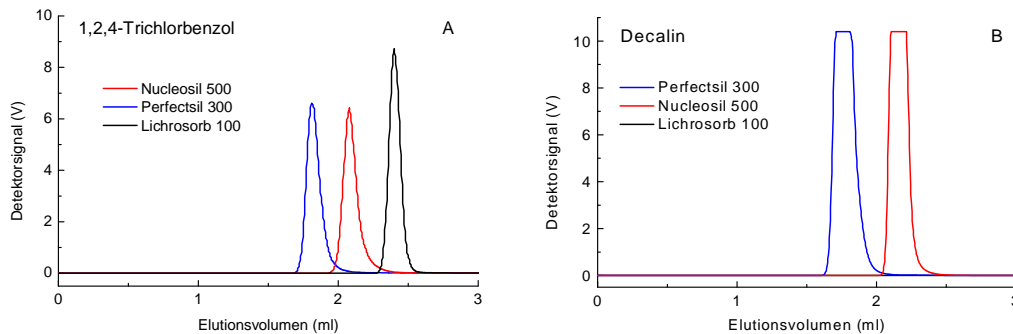


Abb. 6.2: Elutionsverhalten eines PS-Standards mit M_p 33 kg/mol auf 3 unterschiedlichen unmodifizierten Kieselgelen. Mobile Phase und Probenlösungsmittel A: 1,2,4-Trichlorbenzol, B: Decalin. Flussrate: 1 ml/min. Probenkonzentration: 1 mg/ml. Injektionsvolumen: 50 μ l. Temperatur: 140 °C. Detektor ELSD.

In den Abbildungen 6.2 A und B sind die erhaltenen Chromatogramme bei Verwendung von TCB und Decalin als mobile Phase und unterschiedlichen Kieselgelen als stationäre Phase dargestellt. Bei Verwendung von TCB als mobile Phase eluiert der Polystyrolstandard im SEC-Modus von der Kieselgelsäule. Dieses Verhalten wird bei Cyclohexanon und ODCB auf allen untersuchten Säulen gefunden. Die unterschiedlichen Elutionsvolumina, die auf den drei unterschiedlichen Säulen gemessen werden, ergeben sich aus den unterschiedlichen Tot- und Porenvolumina der Säulen. Wird Decalin als mobile Phase verwendet (Abb. 6.2 B), so wird bei LiChrosorb 100 als stationärer Phase kein Peak für den Polystyrolstandard detektiert. Dies zeigt an, dass PS vollständig adsorbiert wird.

Bei Verwendung der unpolar modifizierten Packungsmaterialien als stationäre Phase wird bei keiner der verwendeten mobilen Phasen eine Adsorption des PS-Standards gemessen.

Im Vergleich der Abbildungen 6.2 A und 6.2 B erkennt man weiterhin, dass der Responsefaktor des ELSD bei Verwendung von Decalin als mobile Phase viel größer ist, als bei Verwendung von TCB. Über die Abhängigkeit des Detektionssignals des ELSD von der verwendeten mobilen Phase wurde von Schulz *et al.* berichtet.^[98]

Eine Desorption des adsorbierten Polystyrols kann durch Spülen mit Cyclohexanon erfolgen. Damit sollten Lösungsmittelgradienten aus Decalin-Cyclohexanon bzw. Decalin-ODCB für eine chromatographische Trennung von Ethylen-Styrol-Copolymeren geeignet sein.

6.4 Trennung von E-S-Copolymeren mittels HT-Gradienten-HPLC

Zur Trennung von E-S-Copolymeren nach der chemischen Heterogenität, in diesem Fall unterschiedlichem Styrolgehalt, muss eine HT-Gradienten-HPLC-Methode entwickelt werden. Für diese Experimente stehen fünf Ethylen-Styrol-Copolymere mit unterschiedlichem Styrolgehalt zur Verfügung. Die Synthese der untersuchten Ethylen-Styrol-Copolymere erfolgte unter Verwendung eines Metallocen-Katalysators in der Arbeitsgruppe Mülhaupt an der Universität Freiburg. Die Molekulargewichte sowie die Polydispersitäten und die durch $^1\text{H-NMR}$ bestimmten Styrolgehalte sind in Tabelle 6.2 zusammengestellt.^[103]

Tab. 6.2: Molekulargewichte und Styrolgehalte der E-S-Copolymere

Probe	Styrol (mol%)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
ES 1	5,1	6100	2,5
ES 2	9,7	6200	2,5
ES 3	22,9	8600	2,4
ES 4	34,8	10600	2,3
ES 5	59,5	12600	2,8

Die E-S-Copolymere werden 2 h in Decalin bei 160 °C gelöst. Zur Untersuchung des Retentionsverhaltens der E-S-Copolymere wird Decalin als mobile Phase und LiChrosorb 100 als stationäre Phase bei 140 °C verwendet. In Abbildung 6.3 sind die erhaltenen Chromatogramme für die 5 E-S-Copolymere und einen PE-Standard (M_w 33500 g/mol) überlagert.

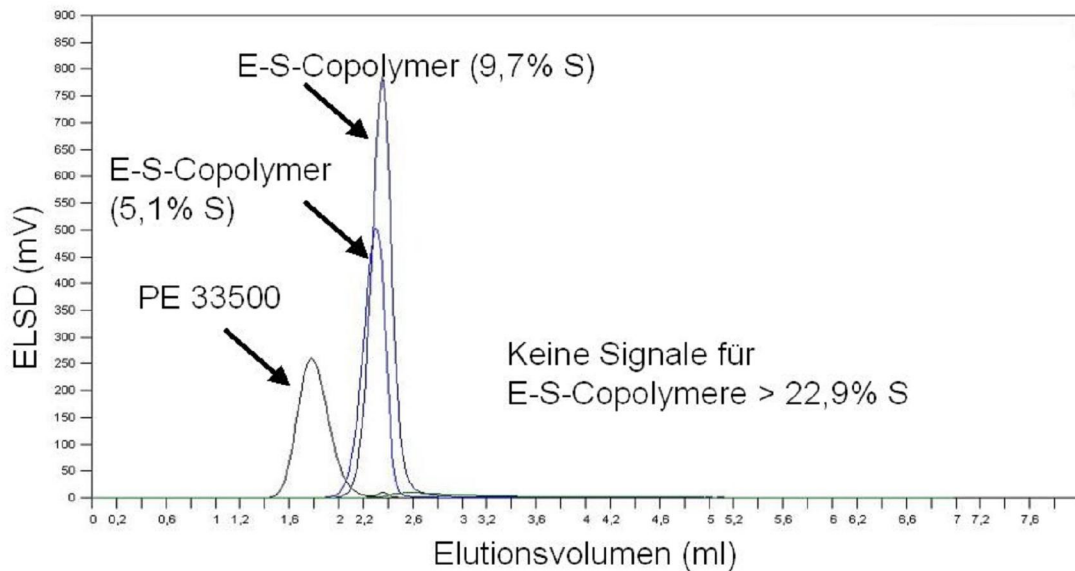


Abb. 6.3: Überlagerung der Chromatogramme der fünf E-S-Copolymere mit unterschiedlichen Styrolgehalten und eines PE-Standards (M_w 33500 g/mol). Stationäre Phase: LiChrosorb 100 (250 x 4,6 mm i.D.). Mobile Phase und Probenlösungsmittel: Decalin. Flussrate: 1 ml/min. Probenkonzentration: 1 mg/ml. Injektionsvolumen: 50 μ l. Temperatur: 140 °C. Detektor: ELSD.

Für die drei E-S-Copolymere mit Styrolgehalten von mehr als 22,9% (ES 3, ES 4 und ES 5) wird kein Elutionspeak gemessen. Dies bedeutet, dass diese Copolymere vollständig auf der stationären Phase adsorbiert wurden. Die E-S-Copolymere mit einem Styrolgehalt von 5,1% bzw. 9,7% eluieren bei 2,4 ml. Die Wechselwirkung dieser Copolymere mit der stationären Phase ist nicht ausreichend, um eine Adsorption zu ermöglichen – es wird ein geringe Retention beobachtet. Der PE-Standard eluiert wie erwartet im SEC-Modus von der Säule.

Die Desorption und Elution der auf der stationären Phase adsorbierten Copolymere kann über ein Spülen der Säule mit ODCB erfolgen. Um nach steigendem Gehalt an Styrol zu trennen, wird als mobile Phase ein Gradient aus Decalin und ODCB verwendet. Die Proben werden hierfür in 100 Vol.% Decalin gelöst. Zum Trennen der Komponenten wird der Gradient mit 100 Vol.% Decalin gestartet. Nach 1 min isokratischer Elution wird die Stärke des Eluenten durch einen zunehmenden Anteil an ODCB auf 100 Vol.% in 2 min linear angehoben und 5 min konstant gehalten. Anschließend werden die Ausgangsbedingungen wieder hergestellt (Abbildung 6.4).

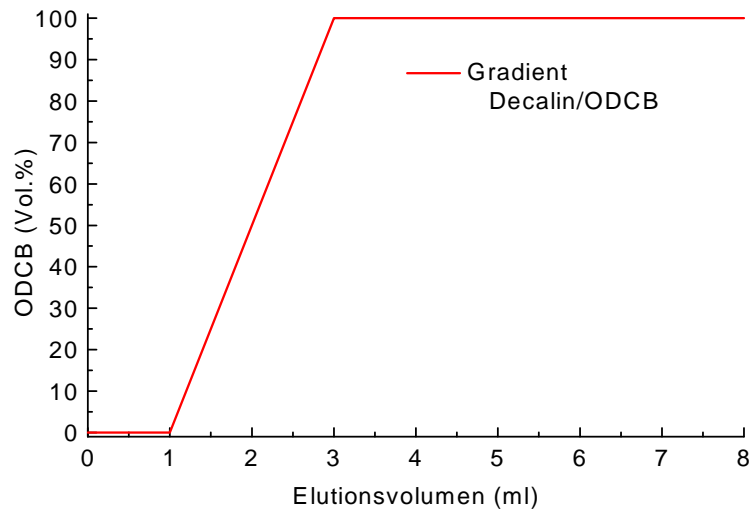


Abb. 6.4: Verlauf des Lösungsmittelgradienten Decalin/ODCB, der zur Trennung der E-S-Copolymere eingesetzt wird.

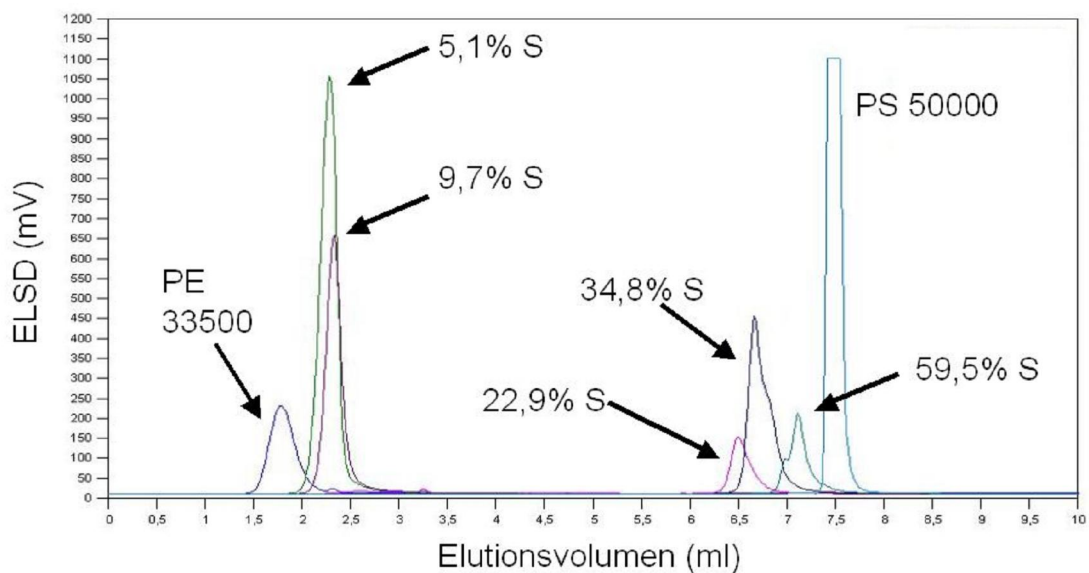


Abb. 6.5: Überlagerung der Chromatogramme der E-S-Copolymere mit unterschiedlichen Styrolgehalten, eines PS-Standards (M_p 50000 g/mol) und eines PE-Standards (M_w 33500 g/mol). Stationäre Phase: LiChrosorb 100 (250 x 4,6 mm i.D.). Mobile Phase: Gradient Decalin/ODCB. Flussrate: 1 ml/min. Probenlösungsmittel: Decalin. Probenkonzentration: 1 mg/ml. Injektionsvolumen: 50 μ l. Temperatur: 140 °C. Detektor: ELSD.

In Abbildung 6.5 sind die Chromatogramme der E-S-Copolymere, eines PE- und eines PS-Standards als Überlagerung dargestellt. Zu erkennen ist, dass mit steigendem Styrolgehalt das Elutionsvolumen steigt. Es erfolgt wie erwartet eine Trennung nach der chemischen Zusammensetzung der Copolymere. Copolymere mit einem Styrolgehalt von weniger als 22,9% eluieren bei 2,4 ml von der Säule. Diese Polymere erfahren nur eine

schwache Retention. Copolymere mit einem höheren Styrolgehalt werden auf der Säule adsorbiert und mit dem Gradienten eluiert. Wie erwartet eluiert PS bei 7,7 ml als letztes von der Säule. Zu berücksichtigen ist allerdings das geringe Molekulargewicht der Copolymere. Bei den Copolymeren ES 1 und ES 2 ist die absolute Anzahl von Styroleinheiten in den Makromolekülen sehr gering, was ein Grund für die schwache Adsorption ist.

6.5 Bestimmung der kritischen Bedingungen für PS

Bei Verwendung des Kieselgelmaterials LiChrosorb 100 und Decalin als mobiler Phase bei einer Temperatur von 140 °C wird PS vollständig auf der chromatographischen Säule adsorbiert. Auf der gleichen stationären Phase eluiert PS im SEC-Modus, wenn Cyclohexanon, TCB oder ODCB als mobile Phase verwendet werden.

Zur Bestimmung der kritischen Bedingungen wird ein Lösungsmittelgemisch aus Decalin und Cyclohexanon gewählt. Die Zusammensetzung der mobilen Phase wird so lange variiert, bis PS-Standards mit unterschiedlichen Molekulargewichten das gleiche Elutionsvolumen aufweisen. Abbildung 6.6 zeigt die Abhängigkeit des Elutionsvolumens der PS-Standards von der Zusammensetzung der mobilen Phase.

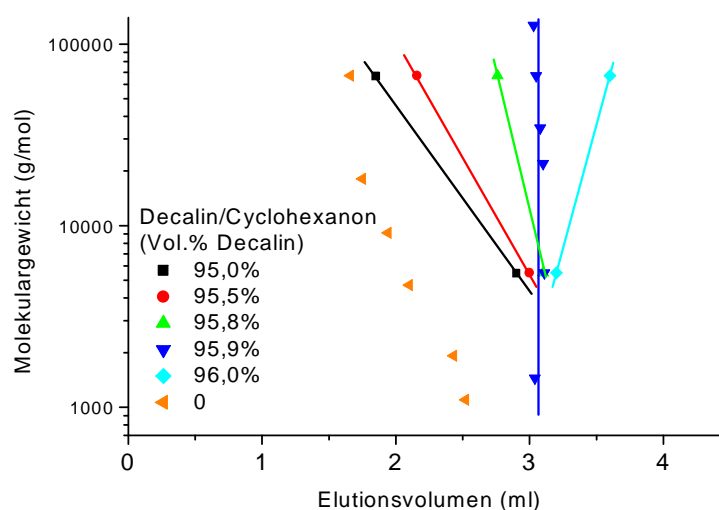


Abb. 6.6: Abhängigkeit des Elutionsvolumens von Polystyrol-Standards von der Zusammensetzung der mobilen Phase Decalin/Cyclohexanon. Stationäre Phase: LiChrosorb 100 (250 x 4,6 mm i.D.). Flussrate: 1 ml/min. Probenkonzentration: ca. 1 mg/ml. Injektionsvolumen: 50 µl. Temperatur: 140 °C. Detektor: ELSD.

Besteht die mobile Phase zu weniger als 95,8% aus Decalin, so eluieren die PS-Standards im SEC-Modus, während ab einem Decalingehalt von 96% Adsorptionseffekte auftreten. Bei einem Verhältnis von 95,9% Decalin zu 4,1% Cyclohexanon eluieren die PS-Standards unabhängig von ihrem Molekulargewicht bei 3,1 ml, was den kritischen Bedingungen für PS entspricht.

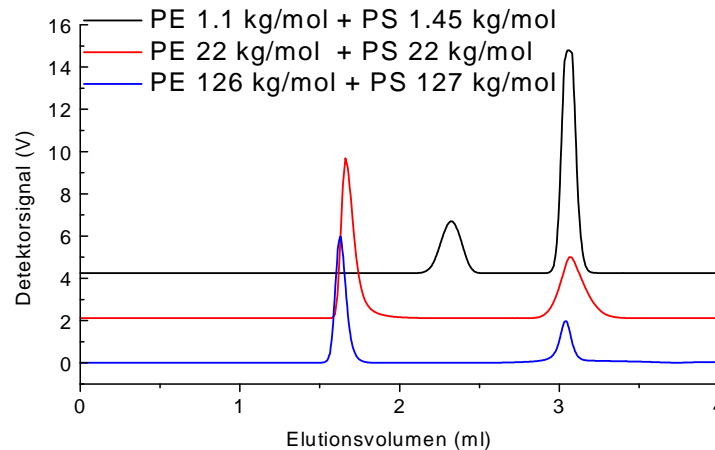


Abb. 6.7: Chromatogramme von Polyethylen-Polystyrol-Blends unter kritischen Bedingungen für Polystyrol. Blends: PE+PS: 126 kg/mol + 127 kg/mol (blau), 22 kg/mol + 22 kg/mol (rot), 1,1 kg/mol + 1,45 kg/mol (schwarz). Experimentelle Bedingungen siehe Abb. 6.6.

Unter den vorliegenden LCCC-Bedingungen ist die Trennung von PE-PS-Blends nach der unterschiedlichen chemischen Struktur der Blendkomponenten möglich. PS eluiert unter kritischen Bedingungen, während PE im SEC-Modus eluiert. Abbildung 6.7 zeigt die Trennung von PE-PS-Blends mit ähnlicher Molmasse der beiden Komponenten. In allen Fällen werden klar getrennte Elutionspeaks der beiden Blendkomponenten erhalten.

6.6 Trennung von Ethylen-block-Styrol-Copolymeren unter kritischen Bedingungen von PS bei 140 °C

Mit dem in Kapitel 6.5 entwickelten Chromatographiesystem sollte eine Trennung von Ethylen-block-Styrol-Copolymeren nach der chemischen Zusammensetzung möglich sein. Synthesebedingt enthalten die Proben neben dem gewünschten Ethylen-block-Styrol-Copolymer auch PE und PS.^[104]

Unter kritischen Bedingungen von PS wird PS-Homopolymer chromatographisch „unsichtbar“. PE eluiert unter diesen Bedingungen im SEC-Modus. Ebenso eluieren Ethylen-block-Styrol-Copolymere im SEC-Modus, da nur der PE-Block im Copolymer chromatographisch „aktiv“ ist. Über eine PE-Kalibrationskurve lassen sich prinzipiell die Molekulargewichtsverteilung des PE-Homopolymeren und die Blocklängenverteilung des PE-Blocks im Blockcopolymer bestimmen. Im Reaktionsprodukt vorliegendes PS eluiert unabhängig von seinem Molekulargewicht unter kritischen Bedingungen von der Säule.

Bei der sequenziellen Polymerisation von Ethylen und Styrol werden komplexe Reaktionsprodukte gebildet. Neben dem gewünschten Ethylen-block-Styrol-Copolymer können PE- und PS-Homopolymere gebildet werden. Zur Entfernung des PS-Homopolymers aus dem Reaktionsprodukt eignet sich eine Soxhlet-Extraktion mittels tertiär-Butylmethylether. Die Soxhlet-Extraktion wird allerdings durch das starke Quellen der Polymerprobe in der Soxhlet-Hülse erschwert. Bei einer solchen Extraktion ist ein quantitatives Entfernen des PS notwendig, da das Vorliegen von PS die in NMR- oder IR-Experimenten ermittelten Styrolgehalte im Copolymer verfälschen würde. In der vorliegenden Arbeit liegt ein Ethylen-block-Styrol-Copolymer als extrahiertes (ES 1 Ex) und unextrahierte Reaktionsprodukte (ES 1) vor.

Tab. 6.3: Molekulargewichte und Styrolgehalte der E-block-S-Copolymere

Probe	Styrol (mol.%)	M _n (g/mol)	M _w /M _n
ES 1	7,5	150.000	1,3
ES 1 Ex	6,75	145.000	1,3

Für die chromatographischen Experimente wurden die Proben ES 1 und ES 1 Ex werden 4 h bei 160 °C bei einer Konzentration von 1 mg/ml in der mobilen Phase gelöst. Die Zusammensetzung der mobilen Phase entspricht den kritischen Bedingungen von PS bei 140 °C auf der LiChrosorb 100-Säule (95,9% Decalin / 4,1% Cyclohexanon).

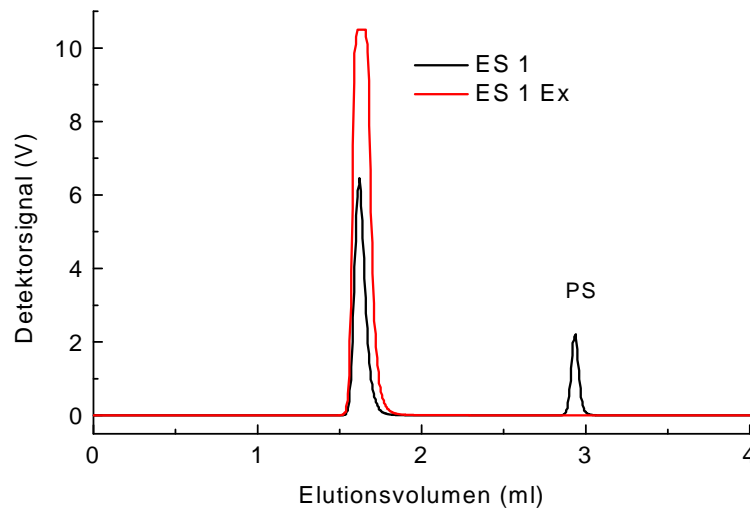


Abb. 6.8: Vergleich der Chromatogramme von ES 1 und ES 1 Ex. Bedingungen siehe Abbildung 6.6.

Wenn ES 1 in das chromatographische System injiziert wird, werden zwei Signale bei 1,7 ml und 2,9 ml detektiert (Abb. 6.8). Der erste Peak kann entweder aus PE-Homopolymer, aus Ethylen-block-Styrol-Copolymer oder einer Mischung aus beiden bestehen. Der zweite Peak ist PS-Homopolymer. Wenn die extrahierte Probe ES 1 Ex injiziert wird, wird kein Signal im Elutionsbereich des PS detektiert - das PS ist somit durch die Soxhlet-Extraktion komplett aus der Probe entfernt worden.

Aus Abbildung 6.8 ist allerdings zu erkennen, dass die verwendete LiChrosorb 100-Säule eine zu kleine Porengröße aufweist, um die Blocklängenverteilung des PE im Copolymer oder das Molekulargewicht des eventuell vorhandenen PE-Homopolymers bestimmen zu können. Das Packungsmaterial der LiChrosorb 100-Säule hat eine mittlere Porengröße von 100 Å und somit eine Ausschlussgrenze in der SEC von ca. 30 kg/mol für PE. Dies bedeutet, dass PE-Standards mit einem Molekulargewicht von mehr als 30 kg/mol an der Ausschlussgrenze bei einem Elutionsvolumen von

1,7 ml coeluieren. Die Verwendung einer LiChrosorb-Säule mit einer größeren Porengröße wäre geeignet, um dieses Problem zu lösen. LiChrosorb ist allerdings in einer größeren Porengröße nicht kommerziell erhältlich.

6.7 Fazit

Die Auswahl einer stationären Phase für eine Wechselwirkungschromatographie von PS bei 140 °C erwies sich als außerordentlich schwierig. In allen untersuchten Systemen wurde ausschließlich bei Verwendung des Kieselgels LiChrosorb 100 als stationäre Phase und Decalin als mobile Phase Adsorption von PS gefunden.

Unter Verwendung dieser stationären Phase sowie Decalin und ODCB als mobile Phasen konnte ein HT-Gradienten-HPLC-System entwickelt werden, das die Trennung von Ethylen-Styrol-Copolymeren nach steigendem Styrolgehalt ermöglicht.

Die Entwicklung einer Methode, welche die Elution von PS unter kritischen Bedingungen der Adsorption ermöglicht, konnte mit dem Kieselgel LiChrosorb ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden. Dieses System kann zur Trennung von PE-PS-Blends in die Blendkomponenten eingesetzt werden. Weiterhin kann mit dieser Methode PS-Homopolymer in einem E-block-S-Copolymer nachgewiesen werden. Das Molekulargewicht des PE-Blocks segmentierter Ethylen-Styrol-Copolymeren kann allerdings unter Verwendung der LiChrosorb-Säule nicht bestimmt werden, da das Copolymer ein zu hohes Molekulargewicht aufweist und an der Ausschlussgrenze der Säule eluiert. Ein Teil der hier vorgestellten Ergebnisse wird als Publikation in der Fachzeitschrift *International Journal of Polymer Analysis & Characterization* erscheinen.^[105]

7 Trennung von PE-PP-Blends durch HT-Gradienten-HPLC

7.1 Methoden zur Trennung von PE-PP-Blends

Die Entwicklung eines chromatographischen Systems, das es ermöglicht PE-PP-Blends in die Blendkomponenten zu trennen, ist ein wichtiger Teilschritt zur Entwicklung einer Analysenmethode für die Charakterisierung von Ethylen-Propylen-Copolymeren. Etablierte Methoden, wie etwa die HT-SEC sind nur in der Lage diese Blends zu trennen, wenn die Molekulargewichte der Blendkomponenten ausreichend unterschiedlich sind. Blend-Trennungen von sowohl PE und PP als auch unterschiedlichen Polyethylenen mit dem CRYSTAF wurden von unserer Gruppe durchgeführt.^{[5],[84]}

Die Quantifizierung der Blendkomponenten kann mittels CRYSTAF allerdings nur erfolgen, wenn keine der Blendkomponenten bei Raumtemperatur lösliche Anteile enthält. Des weiteren müssen die Kristallisationstemperaturen der Komponenten ausreichend unterschiedlich sein. Auch können Cokristallisationseffekte eine Quantifizierung unmöglich machen. Der Vorteil einer CRYSTAF-Messung ist ihr vollautomatischer Ablauf. Allerdings ist der Zeitbedarf einer CRYSTAF-Messung mit 18 bis 24 h für 5 Proben sehr groß. Die gleiche Einschränkung steht auch TREF-Experimenten entgegen, die in der Regel nicht automatisiert ablaufen. TREF-Fraktionierungen erfordern neben dem Zeitaufwand auch noch einen nicht unerheblichen Aufwand bei der Aufarbeitung der Proben.

Eine HT-HPLC-Methode zur Trennung von PE-PP-Blends hätte den Vorteil kurzer Analysezeiten und der Möglichkeit der späteren Kopplung des chromatographischen Systems mit chemosensitiven Detektoren (z.B. Infrarotspektroskopie).

Chromatographische Trennungen beruhen im Allgemeinen auf spezifischen Wechselwirkungen der gelösten Polymere mit der stationären Phase. Ein prinzipielles Problem bei der Entwicklung eines chromatographischen Trennsystems zur Trennung von PE und PP stellt der Umstand dar, dass

beide Polymere unpolar sind und keine funktionellen Gruppen aufweisen. Polaritätsunterschiede bzw. funktionelle Gruppen sind aber eine Voraussetzung für selektive Wechselwirkungen in einem chromatographischen System.

Dies ist ein Grund dafür, warum keine chromatographischen Bedingungen bekannt sind, die eine reversible Adsorption von Polyolefinen ermöglichen.

7.2 Isokratische Trennung von PE-PP-Blends

Eine Möglichkeit für die Auftrennung von PE und PP besteht darin, die Löslichkeitsunterschiede zwischen den beiden Polymeren auszunutzen. Macko *et al.* identifizierte insgesamt drei Lösungsmittel, die i-PP bei 160 °C lösen, während PE unter diesen Bedingungen unlöslich ist.^[32] Dies sind Ethylenglycolmonobutylether (EGMBE), Isoamylacetat (IAA) und 2-Butoxyethylacetat (2-BEA).

EGMBE wurde zusammen mit Diethylenglycolmonobutylether (DEGMBE) als Lösungsmittelgemisch für die präparative Fraktionierung von Polypropylen von Lehtinen *et al.* eingesetzt.^[106] Macko *et al.* konnten zeigen, dass es prinzipiell möglich ist, PE-PP-Blends unter Verwendung einer Spezialform der Flüssigchromatographie von Polymeren („*liquid chromatography under limiting conditions*“) zu trennen.^{[107], [108], [109]}

Die „*liquid chromatography under limiting conditions*“ basiert auf Löslichkeitsunterschieden der zu untersuchenden Polymere in der mobilen Phase. Bei der Trennung von Polymerblends mit dieser Form der Chromatographie wird als mobile Phase meistens ein Eluent verwendet, in dem nur eine Blendkomponente löslich ist. Als Probenlösungsmittel wird ein thermodynamisch gutes Lösungsmittel eingesetzt. Bei Verwendung einer porösen stationären Phase eluiert die im Eluenten lösliche Komponente im SEC-Modus von der Säule, während die im Eluenten unlösliche Komponente mit dem Lösungsmittelpeak eluiert wird. Die während dieser Trennung ablaufenden Prozesse werden im Folgenden detailliert an dem von Macko *et al.* entwickelten System zur Trennung von PE-PP-Blends erläutert.

Als mobile Phase wurde EGMBE verwendet, der ein Lösungsmittel für PP und ein Nichtlöser für PE ist. Als Probenlösungsmittel wurde TCB verwendet, welches seinerseits ein gutes Lösungsmittel für PP und PE ist. Als stationäre Phase diente ein mit Oligodimethylsiloxan funktionalisiertes Kieselgel. PP eluiert in diesem System im SEC-Modus, während PE-Standards unterschiedlicher Molekulargewichte mit dem Lösungsmittelpeak eluieren. Diese Trennung beruht darauf, dass das injizierte Probenlösungsmittel TCB einen stabilen Lösungsmittelfropfen in der chromatographischen Säule bildet. Dieser Effekt wird in der SEC eingesetzt, um einen sogenannte internen Standard in den erhaltenen Chromatogrammen zu generieren. Zu diesem Zweck wird dem Probenlösungsmittel ein niedermolekularer Marker (in der THF-SEC meist Toluol) in geringer Konzentration zugefügt. Dieser Marker bildet einen scharfen Peak am Ende des SEC-Chromatogramms, der zur Überprüfung der Stabilität des chromatographischen Systems eingesetzt werden kann.

Injiziert man eine TCB-Lösung von PP bzw. PE auf eine Säule, durch die EGMBE gepumpt wird, laufen für die beiden Polymere unterschiedliche Prozesse ab.

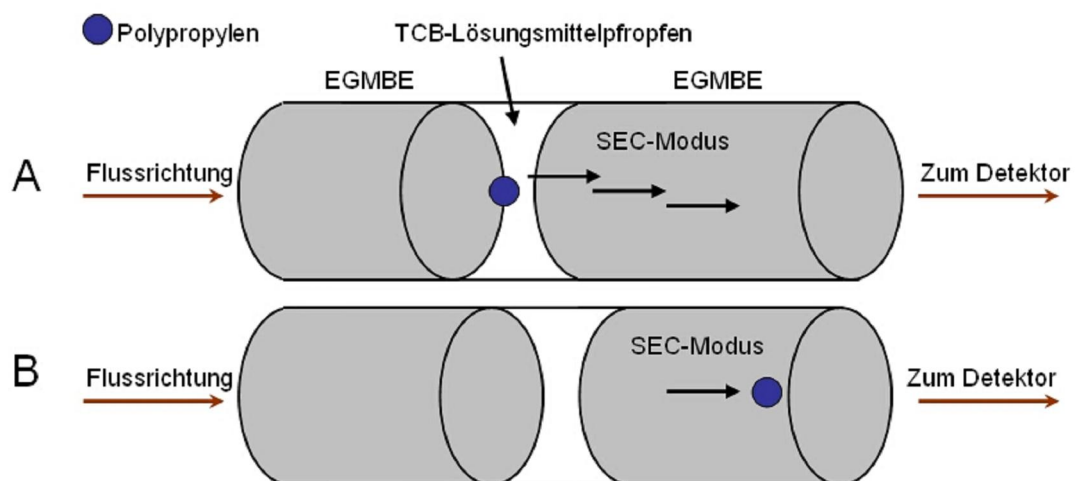


Abb. 7.1: Schematische Darstellung des Elutionsverhaltens von PP; mobile Phase: EGMBE, Probenlösungsmittel: TCB.

Bei der Injektion eines Probenlösungsmittels, das nicht mit der mobilen Phase identisch ist (z.B. TCB), kommt es zur Bildung eines Lösungsmittelfropfens in der Säule (Abb. 7.1 A). Wie in Abbildung 7.1 B dargestellt, bewegt sich PP im SEC-Modus aus dem Lösungsmittelfropfen

in Richtung Säulenausgang/Detektor. Es erreicht somit vor dem TCB-Lösungsmittelfropfen den Detektor.

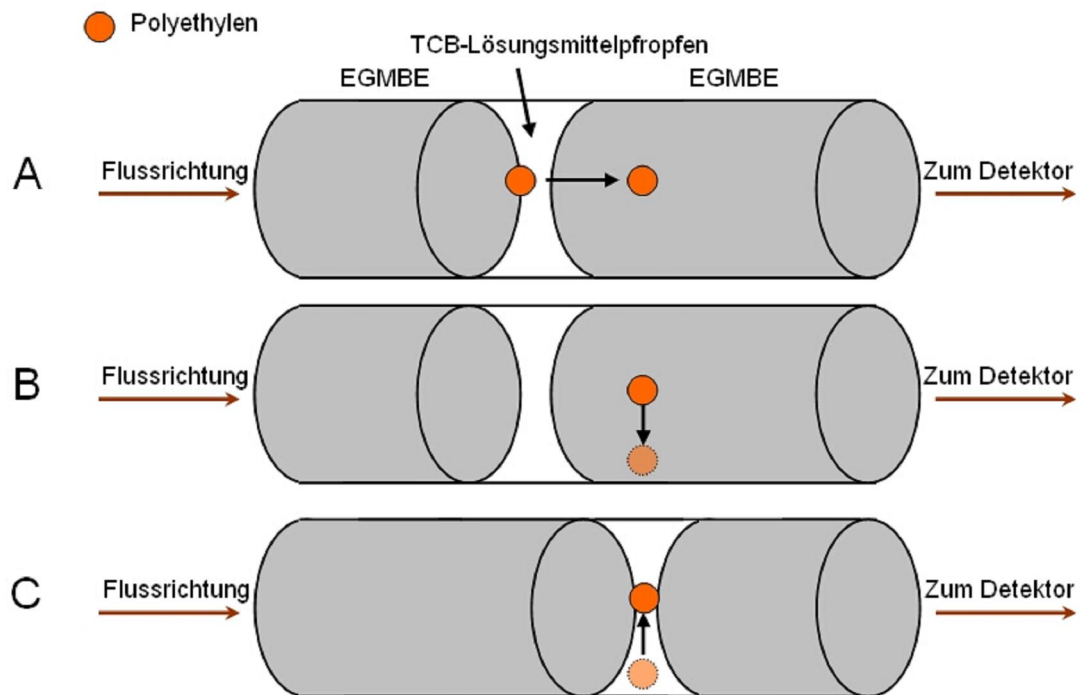


Abb. 7.2: Schematische Darstellung des Elutionsverhaltens von PE; mobile Phase: EGMBE, Probenlösungsmittel: TCB.

Wird eine Lösung von PE in TCB auf die Säule injiziert, bewegt sich das PE ebenfalls aus dem Lösungsmittelfropfen in Flussrichtung heraus (Abb. 7.2 A). Allerdings befindet es sich, sobald es den Lösungsmittelfropfen verlassen hat, im EGMBE, in dem es nicht löslich ist – es fällt auf der stationären Phase aus (Abb. 7.2 B). Da sich der Lösungsmittelfropfen ebenfalls in Richtung Säulenausgang bewegt, erreicht er das ausgefallene PE und löst es wieder auf (Abb. 7.2 C). Dieser Prozess wiederholt sich solange bis das PE mit dem Lösungsmittelfropfen die Säule verlässt.

Mit diesem selektiven chromatographischen System konnten PE-PP Blends erfolgreich getrennt werden. Allerdings ist in diesem System die Wiederfindung des PE nicht vollständig, d.h. es verbleibt Polymer auf der Säule. Dies wird dadurch hervorgerufen, dass der Lösungsmittelfropfen nicht in der Lage ist, das gesamte auf der Säule ausgefallene PE zu lösen. Ebenfalls ist die Trennleistung auf Grund des geringen Porenvolumens der stationären Phase sehr gering, wodurch der SEC-Elutionsbereich des PP mit dem Elutionsbereich des PE überlappt.

7.3 HT-Gradienten-HPLC zur Trennung von PE-PP-Blends

Das von Macko *et al.* entwickelte System wird als Basis für die Entwicklung eines HT-Gradienten-HPLC Systems zur Trennung von PE und PP verwendet. Ziel der Entwicklung ist es, (1) die vollständige Elution der injizierten Probe zu gewährleisten und (2) die Trennleistung des chromatographischen Systems zu erhöhen. Durch geeignete Modifizierungen des Systems soll die Elution des Polyethylens mit dem Lösungsmittelpeak verhindert werden. Dies hat zur Folge, dass das PE auf der Säule vollständig ausgefällt wird. Durch einen Lösungsmittelgradienten mit einem thermodynamisch guten Lösungsmittel (z.B. TCB) soll das ausgefallene PE gelöst und eluiert werden. Dieses Prinzip ist in Abbildung 7.3 schematisch dargestellt.

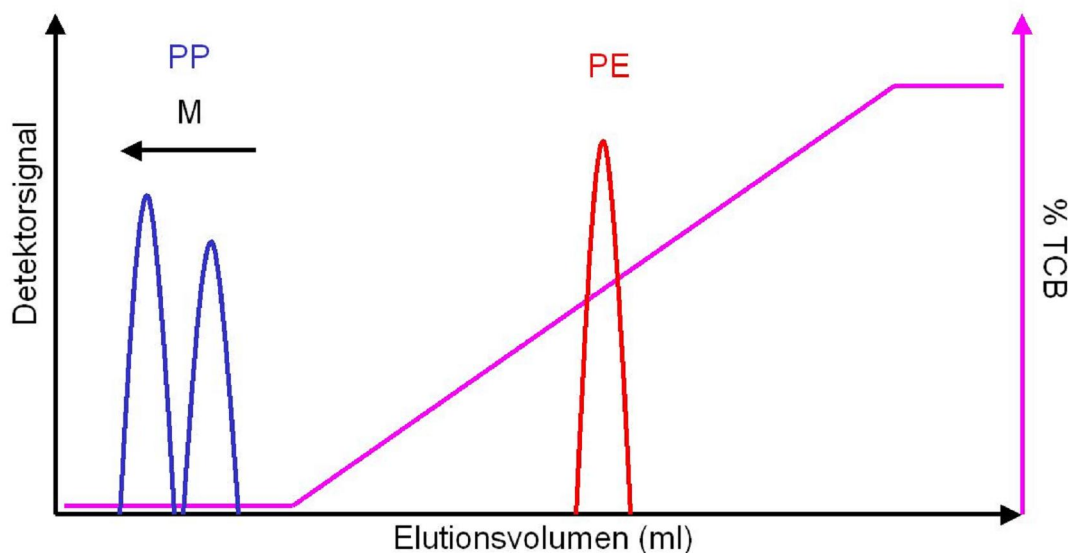


Abb. 7.3: Schematische Darstellung der Trennung von PE-PP-Blends mittels HT-Gradienten-HPLC.

7.4 TCB als Probenlösungsmittel

Für die Entwicklung der HT-HPLC-Methode wird Ethylenglycolmonobutylether (EGMBE) als Starteluent und TCB als Probenlösungsmittel verwendet. Die Probe wird auf eine mit Nucleosil 500 gefüllte Säule injiziert. Nach 2 Minuten isokratischer Elution wird der Gehalt

an TCB binnen 3 Minuten auf 100% TCB in der mobilen Phase erhöht und 3 Minuten konstant gehalten. Anschließend wird innerhalb von 2 Minuten wieder auf reines EGMBE als Eluent umgestellt und die Säule weitere 15 Minuten mit 100% EGMBE für den nächsten Injekt rekonditioniert (Abb. 7.4) Die Gesamtlaufzeit des Gradienten beträgt somit 25 Minuten.

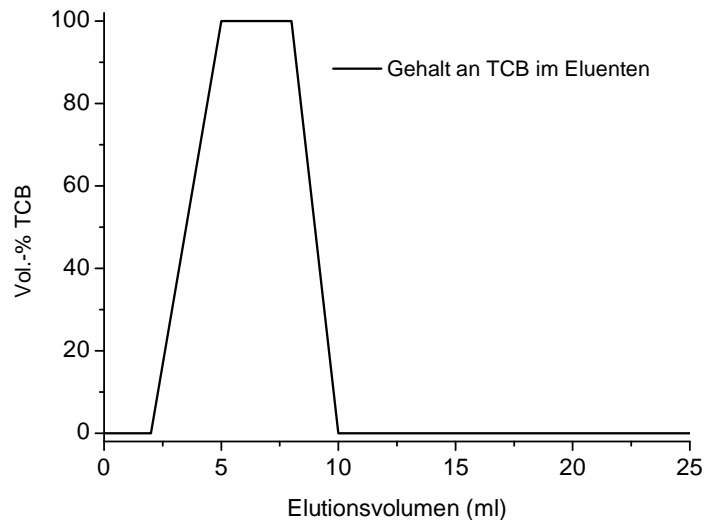


Abb. 7.4: Gradientenverlauf, mobile Phase: EGMBE/TCB-Gradient.

Durch ein gerätespezifisches internes Volumen gilt dieser zeitliche Ablauf des Gradienten allerdings nur direkt an der Mischkammer nach der Pumpe des Chromatographen. Durch die Volumina der Kapillaren, der Injektionsschleife und dem Säulenvolumen wird der Gradient verzögert wirksam. Um dies zu illustrieren wird ein Testlauf durchgeführt, bei dem nach 2 Minuten die Lösungsmittelzusammensetzung binnen 3 s von 100% TCB auf 99% TCB/ 1% EGMBE verändert wird (größere Änderungen sind auf Grund der hohen Sensitivität des RI-Detektors nicht möglich). Diese Zusammensetzung wird 2 Minuten konstant gehalten und anschließend wieder innerhalb 3 s auf reines TCB gewechselt (Abbildung 7.5).

Der RI-Detektor registriert diesen Gradienten erst nach ca. 7 Minuten, d.h. um 5 Minuten (oder ml) verzögert. Somit beträgt das Gesamtvolumen des Chromatographen insgesamt 5 ml, wobei 2,3 ml auf die verwendete chromatographische Säule entfallen. Das verbleibende Volumen von 2,7 ml verteilt sich auf die Kapillaren und die Speicherschleife.

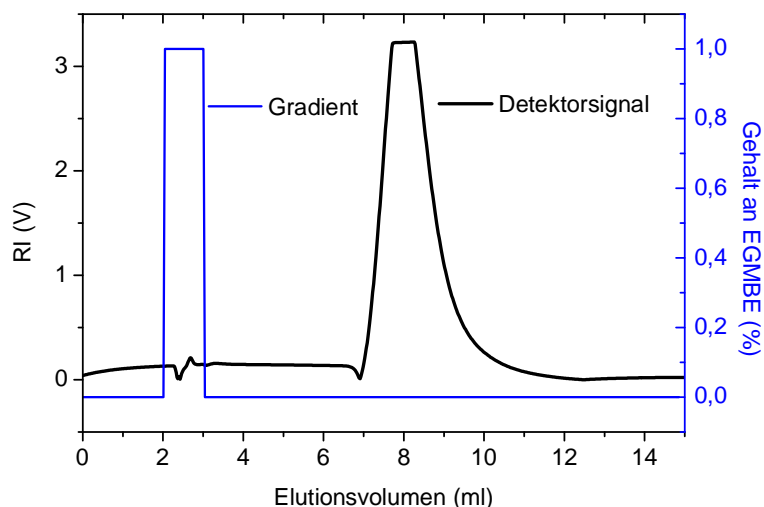


Abb. 7.5: Vergleich des Gradienten an der Pumpe und des resultierenden RI-Signals.

Als erstes wurde das Elutionsverhalten eines in TCB gelösten PE-Standards (M_p 126 kg/mol) im Gradientensystem untersucht. Als stationäre Phase kommt eine mit Nucleosil 500 gefüllte Säule (250 x 4,6 mm i.D.) zum Einsatz, deren Porenstruktur eine SEC-Elution des Polypropylens ermöglicht.

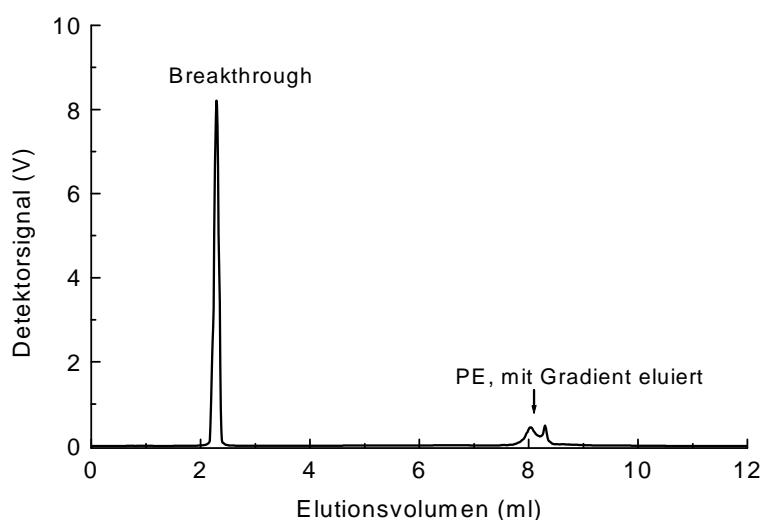


Abb. 7.6: HPLC-Chromatogramm eines PE-Standard mit M_p 126 kg/mol. Stationäre Phase: Nucleosil 500 (250 x 4,6 mm i.D.). Mobile Phase: EGMBE/TCB-Gradient. Flussrate: 1 ml/min. Probenlösungsmittel: TCB. Injektionsvolumen: 100 μ l. Probenkonzentration: 1 mg/ml. Temperatur: 140 °C. Detektor: ELSD.

Das bei der Gradienten-HPLC erhaltene Chromatogramm des PE-Standards ist in Abbildung 7.6 dargestellt. Es werden 2 unterschiedlich große Peaks detektiert. Der größere Peak bei 2,3 ml besteht aus dem Teil der Probe, der

mit dem Lösungsmittelpeak eluiert. Da der verwendete ELSD-Detektor die mobile Phase verdampft, ist die Lage des Lösungsmittelpeaks nicht zu bestimmen. Deshalb wurde zur Messung der Lage des Lösungsmittelpeaks eine isokratische Messung in TCB bei Verwendung eines RI-Detektors durchgeführt. Der RI-Detektor zeigt bei 2,3 ml einen starken negativen Peak, der auf das Probenlösungsmittel zurückzuführen ist.

Der Peak bei 8 ml ist der Teil der Probe, der nicht mit dem Lösungsmittelpfropfen eluiert wird. Dieser Teil der Probe verbleibt auf der Säule bis er vom TCB-Gradienten gelöst und eluiert wird. Für eine Basislinienseparation der Elutionsbereiche von PE und PP muss eben dieser Effekt weiter verstärkt werden. Dies bedeutet, dass die Elution des PE mit dem Lösungsmittelpeak komplett unterdrückt werden muss, um eine vollständige Elution mit dem Gradienten zu erreichen.

7.5 Vermeidung des Breakthrough-Effekts

Die Elution des PE mit dem Lösungsmittelpeak, auf der die „*liquid chromatography under limiting conditions*“ basiert, stellt in der Gradienten-HPLC ein generelles Problem dar. In der HPLC von Polymeren werden Wechselwirkungen zwischen den gelösten Makromolekülen und der stationären Phase benötigt. Deshalb verwendet man meistens ein thermodynamisch schlechtes Lösungsmittel als Starteluenten, um die Wechselwirkungen zu erhöhen. Falls die Probe in diesem Lösungsmittel nicht vollständig gelöst werden kann, muss ein thermodynamisch besseres Lösungsmittel als Probenlösungsmittel verwendet werden. Dies kann zum oben beschriebenen Problem der Elution mit dem Lösungsmittelpeak führen. Dieser Mechanismus wird in der Gradienten-HPLC als Breakthrough-Effekt bezeichnet. In einem Artikel beschreiben Jiang *et al.* sowohl den Mechanismus für das Auftreten des Breakthrough als auch Möglichkeiten, um dessen Auftreten in der Gradienten-HPLC zu verhindern.^[110]

Im Einzelnen werden folgende Möglichkeiten der Vermeidung des Breakthrough aufgeführt:

1. Verwendung eines thermodynamisch schlechten Lösungsmittels als Starteluent.
2. Verringerung des Injektionsvolumens bei Vergrößerung der Probenkonzentration.
3. Verwendung eines thermodynamisch schlechten Lösungsmittels als Probenlösungsmittel.

Die Anwendung dieser Ansätze auf das vorliegende chromatographische System hat zu folgenden Befunden geführt.

- Zu 1: Da im verwendeten chromatographischen System nur EGMBE, Isoamylacetat und 2-Butoxyethylacetat die Elution des PP im SEC-Modus ermöglichen, während sie Nichteluenten für PE darstellen, muss eines dieser drei Lösungsmittel als Starteluent gewählt werden.
- Zu 2: Die Verringerung des Injektionsvolumens von 100 auf 50 und schließlich 20 µl führt zu keiner nennenswerten Veränderung des Elutionsverhaltens des PE-Standards, der Breakthrough tritt weiterhin auf. Zu berücksichtigen ist weiterhin, dass das Injektionssystem des PL XT-220 mit konzentrierten Proben (> 5 mg/ml) Probleme auf Grund der hohen Viskosität der Lösung zeigt. Es kommt beim Schalten des Injektionsventils zu einem Druckanstieg im chromatographischen System.
- Zu 3: Die Verwendung eines thermodynamisch schlechteren Lösungsmittels als Probenlösungsmittel ist somit der aussichtsreichste Ansatz zur Vermeidung des Breakthrough.

Da zum vorliegenden Problem keine Informationen in der Literatur vorlagen, wurde ein Screening nach geeigneten Probenlösungsmitteln durchgeführt. Hierfür wurden Gradienten aus TCB und entweder EGMBE, 2-BEA oder IAA als mobile Phasen getestet und bekannte Lösungsmittel für PE und PP als Probenlösungsmittel verwendet. Folgende Lösungsmittel kommen unter anderen in Frage:^[110]

- 1,2-, 1,3- und 1,4-Dichlorbenzol
- Diphenylether
- Cyclohexanol, 2-Ethyl-1-Hexanol, 1-Decanol und 1-Dodecanol
- Cyclohexanon
- 2-Ethylhexyl-, Hexyl- und Cyclohexylacetat
- Decalin
- Xylol
- Bis(2-Ethylhexyl)- und Hexyladipat

Für das Screening wurde ein PE-Standard mit einem Molekulargewicht (M_p) von 126 kg/mol verwendet, der in einer Konzentration von ca. 1 mg/ml im jeweiligen Probenlösungsmittel gelöst wurde. Je nach Siedepunkt des verwendeten Probenlösungsmittels wurden Lösetemperaturen zwischen 130 und 160 °C gewählt. Die Lösedauer betrug 4 h um ein vollständiges Lösen des PE im Lösungsmittel zu ermöglichen. Die unterschiedlichen Lösungen wurden zweimal nacheinander in das Gradientensystem injiziert und die erhaltenen Chromatogramme auf das Auftreten des Breakthroughpeaks untersucht.

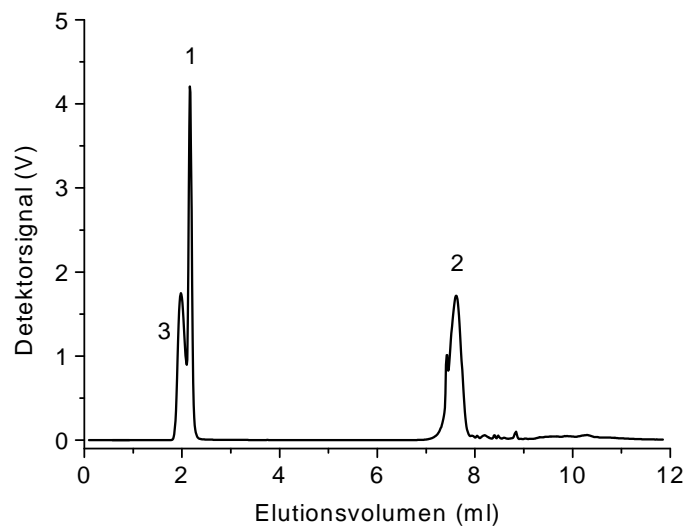


Abb. 7.7: HT-HPLC-Chromatogramm eines PE-Standards mit M_p 126 kg/mol. Stationäre Phase: Nucleosil 500 (250 x 4,6mm i.D.). Mobile Phase: 2-BEA/TCB-Gradient. Flussrate: 1 ml/min. Probenkonzentration: 1 mg/ml. Injektionsvolumen: 50 µl. Probenlösungsmittel: Hexylacetat. Temperatur: 140 °C. Detektor: ELSD.

Ein Problem bereitet die Geruchsbelästigung, die von einigen der verwendeten Lösungsmittel ausgeht. Diese ist trotz Absaugung der Anlage und Aktivkohlefilter am Abfallbehälter nicht unerheblich. Auf Grund des starken Eigengeruchs der Lösungsmittel im erhitzten Zustand wurde auf die Verwendung von IAA, der drei Acetate und der beiden Adipate verzichtet. Damit beschränkte sich die Auswahl der Starteluenten auf 2-BEA und EGMBE.

Im Vergleich zur Verwendung von TCB als Probenlösungsmittel und EGMBE als mobiler Phase erkennt man bei Verwendung von 2-BEA als mobiler Phase und Hexylacetat als Probenlösungsmittel (Abb. 7.7) eine deutliche Verringerung des Breakthroughpeaks bei 2,3 ml (Peak 1). Aus Abbildung 7.7 ist weiterhin zu erkennen, dass der Anteil des Polymers, welcher mit dem Gradienten bei 7,8 ml eluiert (Peak 2) deutlich größer ist. Allerdings ist auch zu erkennen, dass ein Teil der Probe vor dem Lösungsmittelpeak im SEC-Modus eluiert (Peak 3). Somit ist es mit diesem System zwar möglich, den Anteil der Probe der auf der stationären Phase ausfällt zu erhöhen, allerdings wird der Breakthrough nicht vollständig verhindert.

Von allen getesteten Systemen konnte schließlich ein System identifiziert werden, in dem der Breakthrough vollständig unterdrückt werden konnte und der PE-Standard ausschließlich mit dem Gradienten eluiert.

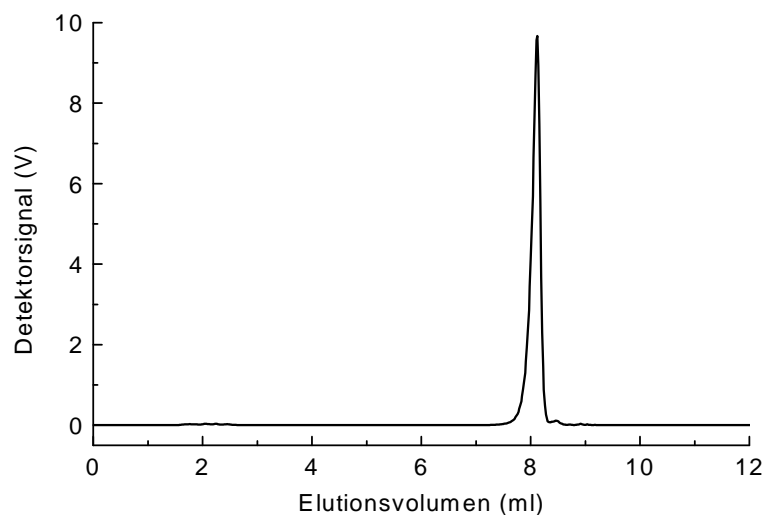


Abb. 7.8: HT-HPLC-Chromatogramm eines PE-Standards mit M_p 126 kg/mol. Stationäre Phase: Nucleosil 500 (250 x 4,6 mm i.D.). Mobile Phase: EGMBE/TCB-Gradient. Flussrate 1 ml/min. Probenkonzentration: 1 mg/ml. Injektionsvolumen: 50 µl; Probenlösungsmittel: 1-Decanol. Temperatur: 140 °C. Detektor: ELSD.

Wie aus Abbildung 7.8 hervorgeht, wird bei Verwendung von 1-Decanol als Probenlösungsmittel und EGMBE als mobiler Phase das gesamte PE auf der Säule ohne Auftreten eines Breakthrough ausgefällt. Anschließend wird es durch den TCB-Gradienten vollständig von der Säule eluiert. Eine mögliche Begründung für das Ausbleiben des Breakthrough kann in der Θ -Temperatur von 1-Decanol von 153 °C gefunden werden.^[112] Die Ergebnisse sprechen dafür, dass der Lösungsmittelpfropfen aus 1-Decanol bei diesen Bedingungen nicht in der Lage ist, das auf der stationären Phase ausgefallene Polymere aufzulösen und zu eluieren. Mit diesem chromatographischen System sollte die Trennung von PE-PP-Blends in die Blendkomponenten möglich sein. Dies wird im Folgenden untersucht.

7.6 Trennung von PE-PP-Blends

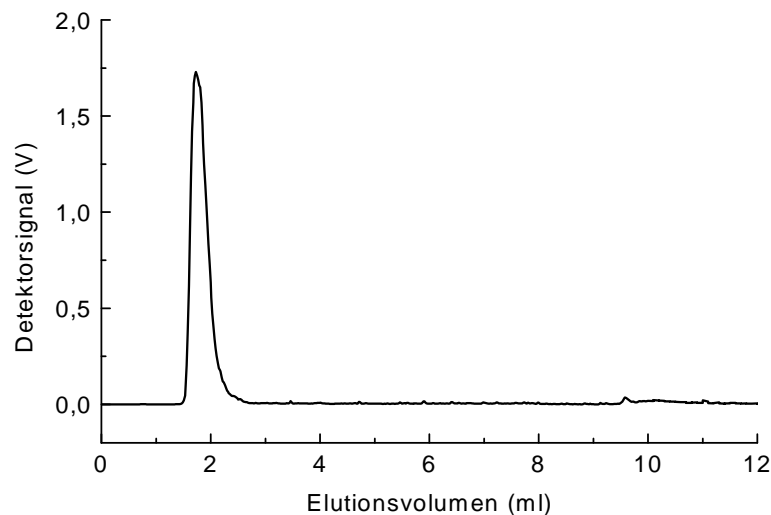


Abb. 7.9: Chromatogramm eines kommerziellen i-PP (Moplen HP 400R), experimentelle Bedingungen siehe Abb. 7.8.

Wie in Abbildung 7.9 gezeigt ist, eluiert isotaktisches Polypropylen im SEC-Modus, wenn EGMBE als Starteluent und 1-Decanol als Probenlösungsmittel verwendet wird. Das entwickelte chromatographische System ist in der Lage, Blends aus isotaktischem PP und PE zu trennen, wie dies in Abbildung 7.10 gezeigt ist.

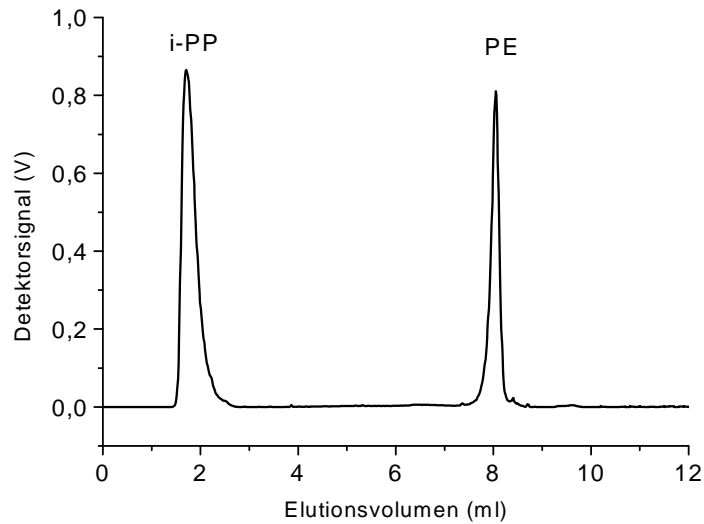


Abb. 7.10: Chromatogramm eines 50:50 Blends aus i-PP (Moplen HP 400 R) und einem Polyethylenstandard M_p 126 kg/mol, experimentelle Bedingungen siehe Abb. 7.8.

Dieses System ist das erste chromatographische System, mit dem es gelingt, PE-PP-Blends schnell und mit hoher Auflösung in die Komponenten aufzutrennen. Zum Vergleich ist der gleiche Blend mittels HT-SEC untersucht worden. Auf Grund der ähnlichen Molekulargewichte ist die HT-SEC nicht in der Lage, die Blendkomponenten zu trennen.

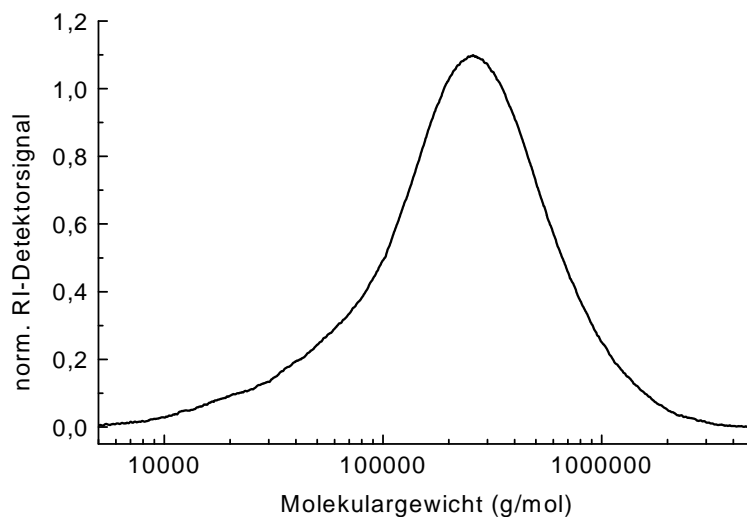


Abbildung 7.11: SEC-Chromatogramm eines 50:50 Blends aus i-PP (Moplen HP 400 R) und einem Polyethylenstandard M_p 126 kg/mol. Chromatograph: PL 220. Stationäre Phase: 5 PSS-SDV-Säulen (je 30 x 0,8 cm i.D). Mobile Phase: TCB. Flussrate: 1 ml/min. Probenkonzentration: 1 mg/ml. Injektionsvolumen: 180 μ l. Temperatur: 140 °C. Detektor: RI.

Zur Kalibration des verwendeten ELSD wurden 5 PE-PP-Blends (Tabelle 7.1) mit unterschiedlichen Anteilen an PE hergestellt und im Gradientensystem getrennt. Die Blends wurde durch Einwiegen von insgesamt ca. 3 mg PE bzw. PP in ein Probenfläschchen und anschließendes Auflösen in 2 ml 1-Decanol hergestellt.

Tabelle 7.1: PE-PP Blends für die Detektorkalibration

Probe	PP (mg)	PE (mg)	PE (Gew.%)
1	3.0	0	0
2	2.4	0.45	16
3	1.9	0.9	32
4	1.6	1.4	47
5	1.3	1.9	59
6	0.6	2.4	80
7	0	2.91	100

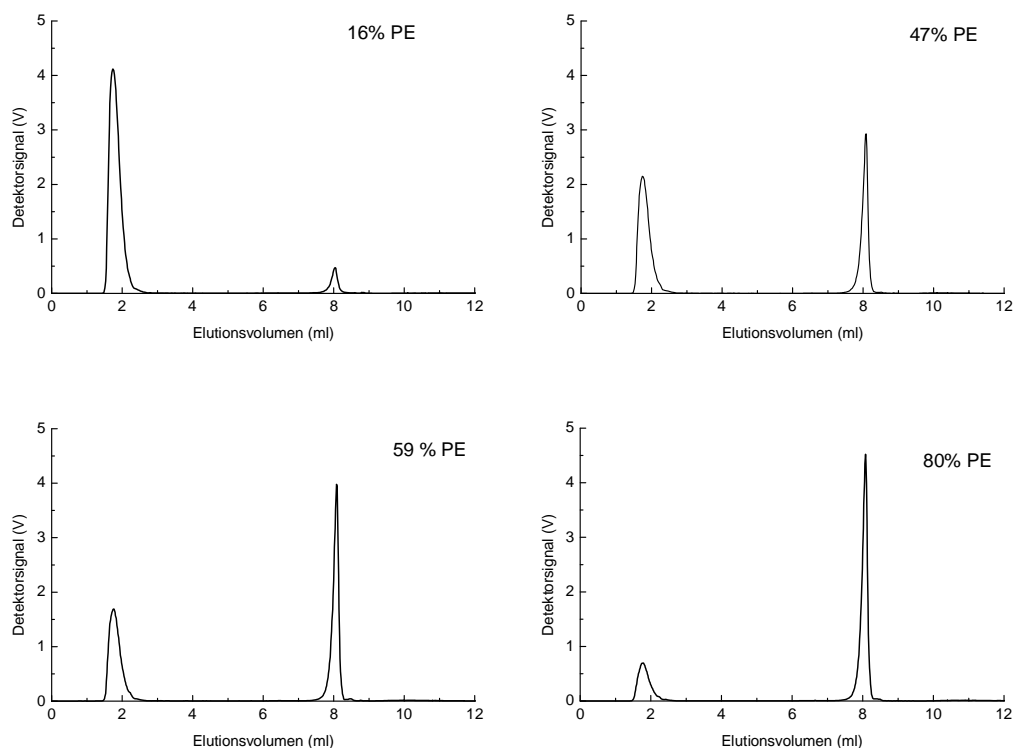


Abb. 7.12: HPLC-Chromatogramme von PE-PP-Blends mit unterschiedlichen Anteilen an PE und PP. Probenkonzentration: ca. 1,5 mg/ml. Injektionsvolumen: 50 µl. experimentelle Bedingungen siehe Abb. 7.8.

Wie aus den Chromatogrammen in Abbildung 7.12 zu erkennen ist, findet in allen Fällen eine Basislinientrennung der Blendkomponenten statt. Trägt man die Peakflächen der jeweiligen Blendkomponente gegen die injizierte Probenmenge auf, so erhält man zwei Kalibrationskurven, die in Abbildung 7.13 gezeigt werden.

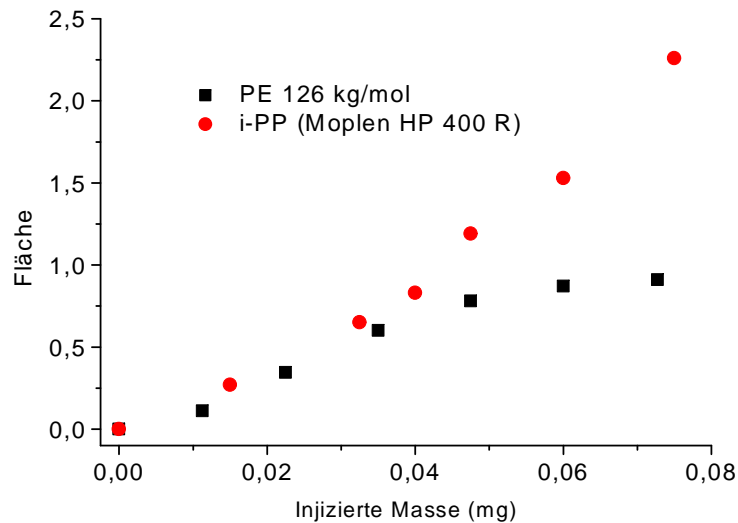


Abb. 7.13: ELSD-Kalibrationskurven für PP und PE bei Auftragung der Peakfläche gegen die injizierte Probenmenge.

Für PP wird der für den ELSD typische exponentielle Zusammenhang zwischen Peakfläche und Probenmenge beobachtet. Im Gegensatz hierzu wird beim Polyethylen eine Abflachung der Kalibrationskurve ab einer injizierten Masse von 0,06 mg beobachtet. Dies ist auf eine Sättigung des Detektors zurückzuführen. Zu beachten ist, dass das Ansprechverhalten für beide Polymere im vorgestellten chromatographischen System unterschiedlich ist. So entsprechen 50 µg PP bei isokratischer Elution in EGMBE einer Fläche von 1,2 Einheiten, während für das PE eine um ein Viertel kleinere Fläche gefunden wird (0,78 Einheiten).

Mit dem vorliegenden System ist es demnach möglich, Blends aus i-PP und PE (M_p 126 kg/mol) zu trennen und die einzelnen Anteile zu quantifizieren, sofern die injizierte Probenmenge 0,05 mg nicht überschreitet. Bei einem Injektionsvolumen von 50 µl ergibt sich somit eine maximale Probenkonzentration von 1 mg/ml.

7.7 Einfluss der Mikrostruktur und des Molekulargewichts auf das chromatographische Verhalten

Isotaktisches Polypropylen eluiert unter den gewählten chromatographischen Bedingungen im SEC-Modus vor dem Lösungsmittelpeak, während der lineare PE-Standard (M_p 126 kg/mol) im Starteluenten ausfällt und mit dem Gradienten von der Säule eluiert. Es ist anzunehmen, dass weitere Faktoren die Trennung beeinflussen, so z.B. die Mikrostruktur des Polypropylens (Taktizität) sowie das Molekulargewicht und die Mikrostruktur des Polyethylens.

7.7.1 Einfluss der Mikrostruktur und des Molekulargewichts von PE

Zur Untersuchung des Einflusses der Mikrostruktur und des Molekulargewichts auf das Elutionsverhalten des Polyethylens wurden unterschiedliche PE-Arten im vorliegenden chromatographischen System untersucht. Verwendet wurden ein HDPE, d.h. ein lineares PE mit wenigen Verzweigungen im Polymerrückgrad, ein LLDPE, dessen Polymerrückgrad definierte Kurzkettenverzweigungen aufweist und ein LDPE, bei dem sowohl Kurz- als auch Langkettenverzweigungen vorliegen. Bei den Proben handelte es sich um drei kommerzielle Polyethylene (Fa. BASELL), siehe Tabelle 7.2.

Tabelle 7.2: Molekulargewichte der kommerziellen Polyethylene

Handelsname	Polymer	M_w (g/mol)	M_w/M_n
Lupolen 5080 L	HDPE	151.000	4,3
Lupolen 1810 D	LDPE	311.000	5,0
Luflexen 18 TFA	LLDPE	205.000	2,3

Aus den Chromatogrammen in Abb. 7.14 ist zu erkennen, dass der größte Teil der Proben wunschgemäß bei 8 ml mit dem Gradienten eluiert.

Allerdings ist ebenfalls zu erkennen, dass zwischen 2 und 2,5 ml ein kleiner Teil der jeweiligen Probe eluiert.

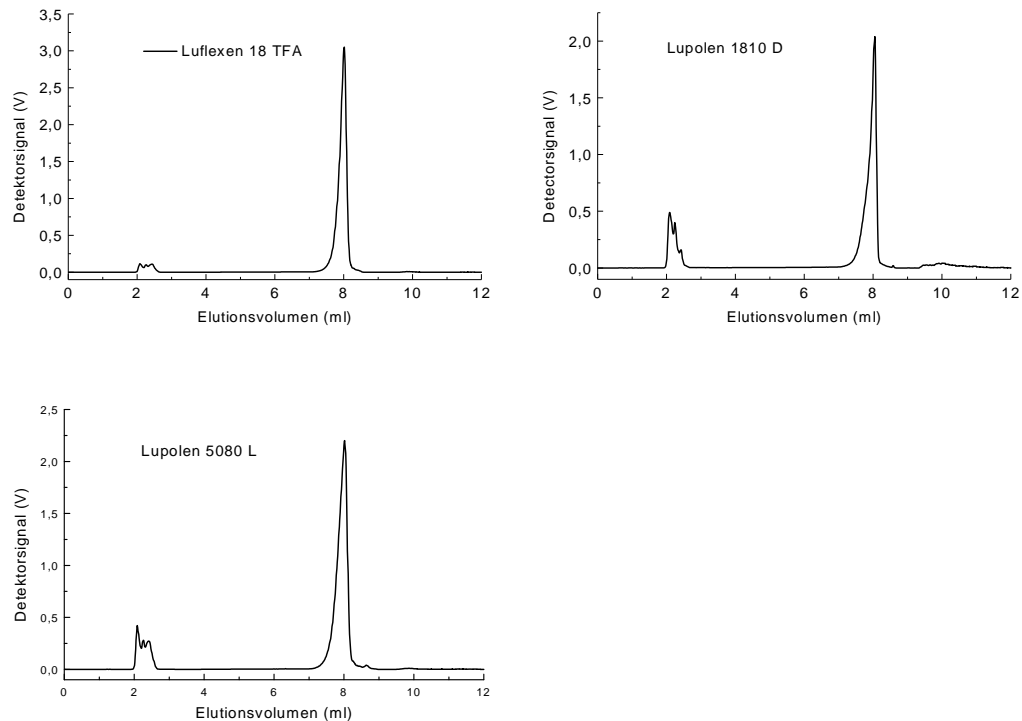


Abb. 7.14: HPLC-Chromatogramme unterschiedlicher Polyethylene: Luflexen 18 TFA (LLDPE), Lupolen 1810 D (LDPE) und Lupolen 5080 L (HDPE), experimentelle Bedingungen siehe Abb. 7.8.

Ein kleiner Anteil der injizierten Proben ist somit im Starteluenten löslich, während der Hauptteil der Probe mit den Gradienten eluiert wird. Da die Löslichkeit von Makromolekülen stark von ihrem Molekulargewicht abhängt, ist anzunehmen, dass niedermolekulare Bestandteile der Proben mit dem Starteluenten EGMBE eluieren, während höhermolekulare Bestandteile nicht löslich sind und erst mit dem Gradienten eluieren. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden Polyethylenstandards mit unterschiedlichen Molekulargewichten im Gradientensystem untersucht.

Vergleicht man die Chromatogramme der verschiedenen PE-Standards in Abb. 15 erkennt man, dass der Teil der Probe der zwischen 2 und 2,5 ml eluiert mit wachsendem Molekulargewicht kleiner wird, bis bei einem Molekulargewicht von 77.000 g/mol keine Elution mehr in diesem Bereich stattfindet.

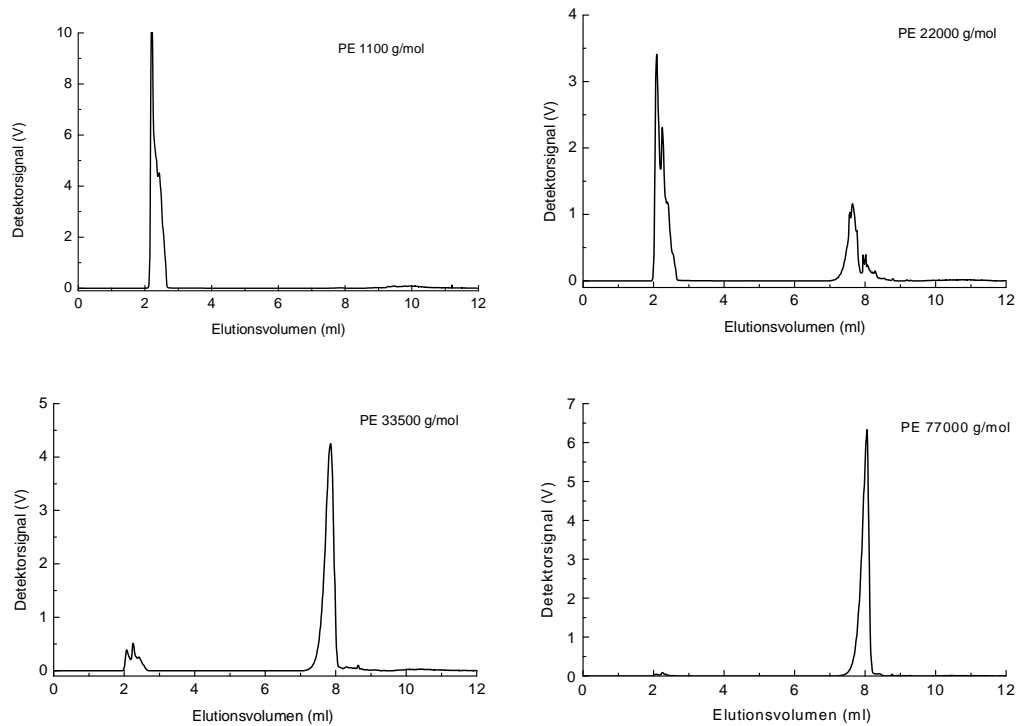


Abb. 7.15: HPLC-Chromatogramme von PE-Standards mit M_p : 1100, 22000, 33500 und 77000 g/mol, experimentelle Bedingungen siehe Abb. 7.8.

Zu beachten ist hierbei, dass die verwendeten Polymerstandards eine Polydispersität im Molekulargewicht aufweisen. Berücksichtigt man dies, kann aus den Chromatogrammen, ein „kritisches Molekulargewicht“ von ungefähr 20.000 g/mol ermittelt werden. Dies bedeutet, dass ab diesem Molekulargewicht der Fällungsmechanismus für Polyethylen aktiv ist. Die Trennung des Polyethylens im chromatographischen System wird demnach maßgeblich durch das Molekulargewicht beeinflusst.

Da die Löslichkeit von Polymeren auch von der Temperatur abhängig ist, sollte eine Erniedrigung der Temperatur das „kritisches Molekulargewicht“ senken. Eine Erniedrigung der Säulentemperatur führt zu einer Verringerung des Anteils der Probe, welche im Starteluenten löslich ist. Dieses Verhalten wird in Abbildung 7.16 durch eine Überlagerung von zwei Chromatogrammen eines PE-Standards (M_p 33500 g/mol) bei 140 °C und 125 °C verdeutlicht.

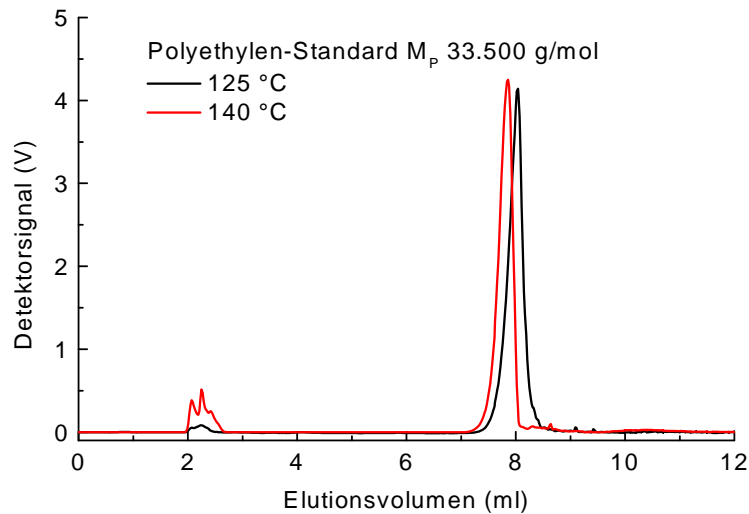


Abbildung 7.16: Überlagerung zweier Chromatogramme eines PE-Standards M_p : 33500 g/mol bei einer Säulentemperatur von 125 °C und 140 °C, experimentelle Bedingungen siehe Abb. 7.8.

Des weiteren ist das Elutionsvolumen des auf der Säule ausgefallenen Polyethylens von dessen Molekulargewicht abhängig, wie dies in Abbildung 7.17 dargestellt ist.

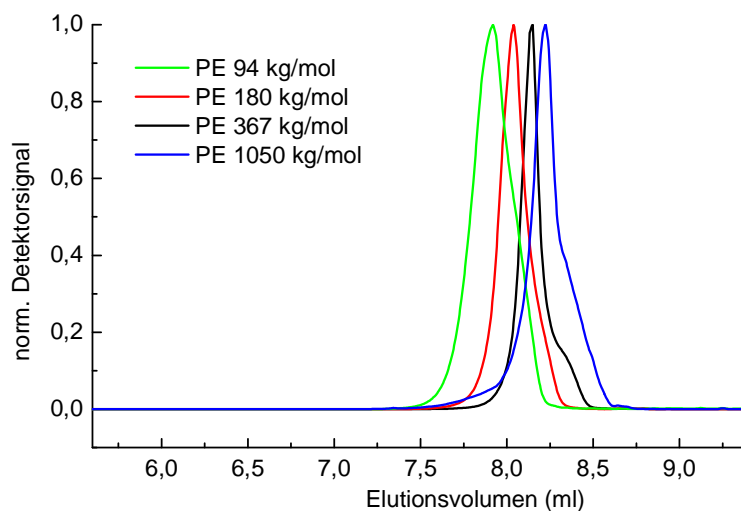


Abbildung 7.17: Abhängigkeit des Elutionsvolumens vom Molekulargewicht von PE-Standards mit M_W : 94, 180, 367 und 1050 kg/mol, experimentelle Bedingungen siehe Abb. 7.8.

Die in Abbildung 7.17 gefundene Abhängigkeit des Elutionsvolumens vom Molekulargewicht steht in Einklang mit präparativen Fraktionierungsexperimenten an Polyethylenen. Holtrup berichtete über Molekulargewichtsfractionierungen, bei denen Xylol als Lösungsmittel und

EGMBE als Fällungsmittel verwendet wurden.^[113] Hierbei wurden HDPEs mit Gemischen aus Xylol und EGMBE erfolgreich diskontinuierlich nach steigendem Molekulargewicht fraktioniert, in dem der Anteil an Xylol sukzessive erhöht wurde.

Das in der vorliegenden Arbeit vorgestellte System kann somit als schnelle analytische Version dieser Fraktionierung betrachtet werden, bei dem das von Holtrup als Löser verwendete Xylol durch TCB ersetzt wurde.

7.7.2 Einfluss von Temperatur und Taktizität auf das chromatographische Verhalten von Polypropylen

Auch beim PP hat die Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf das chromatographische Verhalten im vorliegenden System. Während das i-PP bei einer Säulentemperatur von 140 °C in einem monomodalen Peak im SEC-Modus eluiert, erfolgt die Elution bei niedriger Säulentemperatur bimodal. Diese Bimodalität wird durch das verwendete 1-Decanol hervorgerufen. EGMBE ist für höhermolekulares i-PP ein schlechteres Lösungsmittel als 1-Decanol.

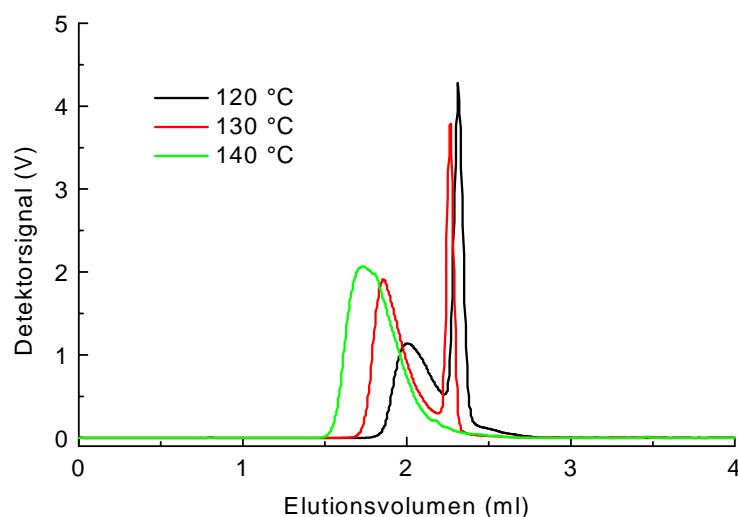


Abb. 7.18: Einfluss der Säulentemperatur auf die Elution des i-PP Moplen HP 400 R (M_w : 305 kg/mol). Säulentemperatur grün: 140 °C, rot: 130 °C, schwarz: 120 °C, experimentelle Bedingungen siehe Abb. 7.8.

Dies bedeutet, dass höhermolekulare Anteile des i-PP (niedriges Elutionsvolumen) im EGMBE nicht mehr löslich sind und auf der Säule ausfallen. Der Lösungsmittelpfropfen aus 1-Decanol löst diese wieder auf, und eluiert sie mit dem Säulenvolumen von der Säule (analog dem Breakthrough-Mechanismus). Dieses Verhalten ist in Abbildung 7.18 klar zu erkennen: sinkt die Säulentemperatur, so verschwindet die linke Flanke des Peaks (höhere Molekulargewichte), während der Peak bei 2,3 ml wächst. Somit verändert eine Säulentemperatur unter 140 °C das Elutionsverhalten des isotaktischen Polypropylens drastisch, wobei selbst bei einer Temperatur von 120 °C die gesamte Probe mit EGMBE eluiert wird. Eine weitere Erniedrigung ist nicht sinnvoll, da unter einer Temperatur von 115 °C ein Teil des Polypropylens auf der Säule ausfällt und erst mit dem TCB-Gradienten eluiert (was zu einer Überlagerung der Elutionsbereiche von PP und PE führt).

Es ist zu erwarten, dass die Taktizität ebenfalls einen Einfluss auf das Elutionsverhalten des Polypropylens hat, da die Löslichkeit des Polypropylens von seiner Taktizität beeinflusst wird. Wie aus Abbildung 7.19 zu entnehmen ist, eluiert a-PP in einem bimodalen Peak bei einer Temperatur von 140 °C. Dieser Elutionsverlauf entspricht dem, der bei isotaktischem Polypropylen und einer Säulentemperatur von unter 140 °C gefunden wurde. Dies ist verwunderlich, da ataktisches Polypropylen unter moderateren Bedingungen gelöst werden kann als i-PP. EGMBE scheint für das a-PP ein schlechterer Eluent zu sein als für das i-PP. Das vorliegende kommerzielle i-PP hat ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 315 kg/mol, das a-PP weist mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 345 kg/mol nur einen geringfügig höheren Wert auf. Weitere Informationen hierzu können nicht gegeben werden, da unterschiedliche a-PP- und i-PP-Proben nicht zur Verfügung standen.

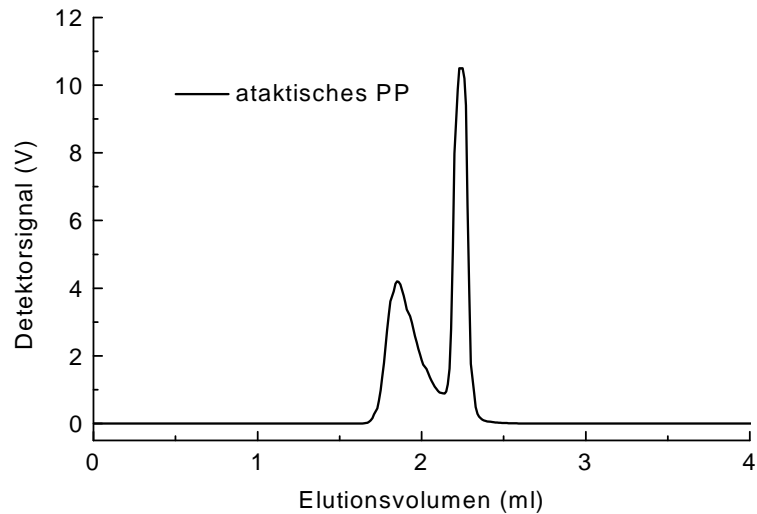


Abb. 7.19: HPLC-Chromatogramm eines ataktischen Polypropylens (M_w : 315 kg/mol), experimentelle Bedingungen siehe Abb. 7.8.

Ein gänzlich anderes Elutionsverhalten ist bei s-PP zu finden. Für diese Untersuchung standen sechs engverteilte TREF-Fractionen eines syndiotaktischen Polypropylens zur Verfügung.^[114] Vergleicht man die erhaltenen Chromatogramme für die unterschiedlichen Fractionen mit steigendem Molekulargewicht, so kann man eine klare Abhängigkeit des Elutionsverhaltens vom Molekulargewicht erkennen.

Tabelle 7.3: Molekulargewichte der sPP-Fractionen.

Probe	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n
PP1	15600	18800	1,21
PP2	31900	36300	1,14
PP3	46600	51900	1,11
PP4	58500	66400	1,14
PP5	92600	106000	1,14
PP6	161000	193000	1,20

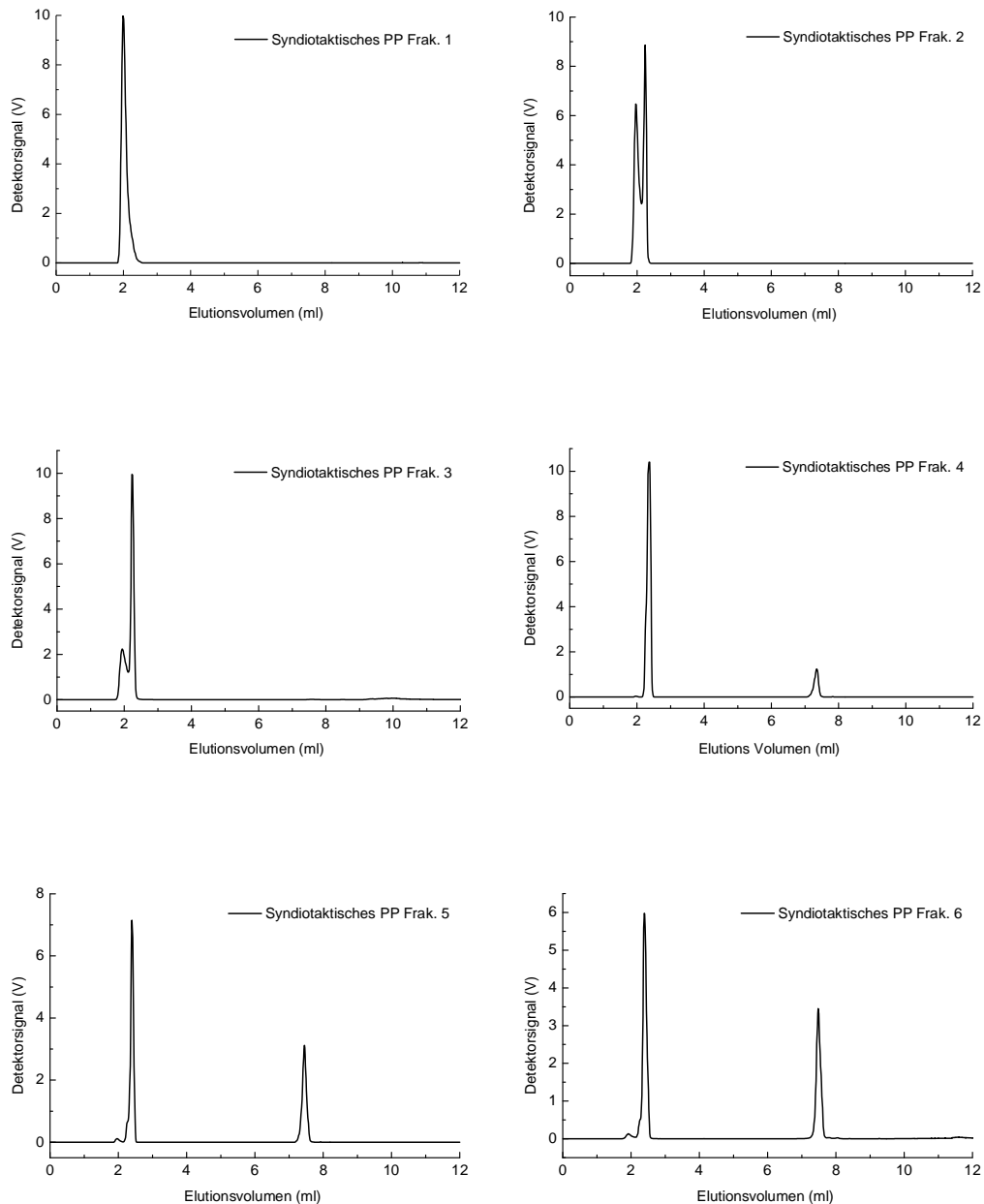


Abb. 7.20: Chromatogramme von Fraktionen eines syndiotaktischen Polypropylens, experimentelle Bedingungen siehe Abb. 7.8.

Die Fraktion mit dem kleinsten Molekulargewicht (PP1) eluiert vollständig im SEC-Modus vor dem Breakthroughpeak. Wird das Molekulargewicht des Polymers erhöht (PP2 und PP3), so wird ein bimodaler Peak detektiert. Diese Bimodalität wird dadurch hervorgerufen, dass niedermolekulare Bestandteile der Probe weiterhin im SEC-Modus in EGMBE eluieren, während Moleküle mit höherem Molekulargewicht mit dem Breakthroughpeak eluieren (analoger Mechanismus, wie bei i-PP bei unterschiedlichen Temperaturen). Wird nun das Molekulargewicht der injizierten Probe weiter erhöht (PP 4) wird der größte Teil der Probe mit dem Lösungsmittelpeak

eluiert, während ein Teil der Probe auf der Säule verbleibt und anschließend mit dem TCB-Gradienten bei 7,5 ml eluiert wird. Der Anteil des mit dem Gradienten eluierenden Polymeren wächst mit steigendem Molekulargewicht (PP5 und PP6). Somit ist das Elutionsverhalten des syndiotaktischen Polypropylens stark vom Molekulargewicht der untersuchten Probe abhängig. Niedermolekulares syndiotaktisches PP mit einem Molekulargewicht von unter 20 kg/mol eluiert im reinen SEC-Modus in EGMBE, während ab einem Molekulargewicht von ca. 60 kg/mol das Polymer weder mit EGMBE noch mit 1-Decanol eluiert werden kann, und ein TCB-Gradient zur Elution verwendet werden muss.

7.8 Fazit

Die Trennung von PE-PP-Blends in die jeweiligen Komponenten ist durch die in diesem Kapitel entwickelte HT-Gradienten-HPLC-Methode möglich. Die Trennung beruht darauf, dass PP im Starteluenten EGMBE löslich ist, während das PE in EGMBE unlöslich ist. Als stationäre Phase wird eine mit Nucleosil 500 gefüllte HPLC-Säule eingesetzt. Die PE-PP-Blends können nicht im Starteluenten gelöst werden, da PE in diesem unlöslich ist. Die Verwendung von TCB als Probenlösungsmittel führt allerdings zum in der Gradienten-HPLC bekannten Breakthrough Effekt. Das PE eluiert hierbei mit dem Probenlösungsmittel von der Säule. Dieser Effekt verhindert ein vollständiges Ausfällen des PE auf der stationären Phase. Bei Verwendung von 1-Decanol als Probenlösungsmittel und EGMBE als mobiler Phase wird das PE komplett auf der Säule ausgefällt und kann mittels eines TCB-Lösungsmittelgradienten eluiert werden. Hierdurch ist eine Basislinienseparation von PE und PP über einen Fällungsmechanismus für PE möglich.

Das Elutionsverhalten des Polyethylens wird maßgeblich durch dessen Molekulargewicht beeinflusst. Der Fällungsmechanismus ist für das PE ab einem Molekulargewicht von mehr als 20 kg/mol gegeben. Makromoleküle mit kleinerem Molekulargewicht sind im Starteluent löslich und eluieren mit dem EGMBE von der Säule.

Das Elutionsverhalten des PP wird durch die Taktizität bestimmt. Die Elution von a-PP und i-PP erfolgt mit dem EGMBE bzw. im Fall des a-PP zusätzlich mit dem Lösungsmittelpeak. Bei Untersuchungen von Fraktionen eines s-PP wurde ein Einfluss des Molekulargewichts auf das Elutionsverhalten beobachtet. Die Löslichkeit des s-PP im EGMBE nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab.

Das hier entwickelte chromatographische System ist das erste HT-HPLC-System, dass die Trennung und Quantifizierung von PE-PP-Blends ermöglicht. Der dieser Trennung zu Grunde liegende Mechanismus wird in der Fachzeitschrift *Polymer* veröffentlicht.^[115]

8 Hochtemperatur-Gradienten-HPLC zur Trennung von Ethylen-Propylen-Copolymeren

Ethylen-Propylen-Copolymere gewinnen aus technischer Sicht zunehmend an Bedeutung. Ihre Anwendung reicht von Dichtungen bis hin zu Deponiespezialfolien. Diese Materialien weisen komplexe Eigenschaftskombinationen auf, die durch neue Katalysatoren und ausgefeilte Reaktionstechnik ermöglicht werden. Zum Verständnis und zur Beeinflussung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen dieser komplexen Materialien ist eine leistungsfähige Analytik notwendig. Ethylen-Propylen-Copolymere sind bei kleinen Comonomergehalten im Polymeren kristallin, während bei höheren Comonomergehalten amorphe Materialien vorliegen. Chromatographische Methoden, die diese Materialien nach der chemischen Zusammensetzung (z.B. Ethylengehalt im Copolymer) trennen sind nicht in der Literatur bekannt.

Das in Kapitel 7 vorgestellte chromatographische System zur Trennung von PE-PP-Blends wird im Folgenden auf die Trennung von Ethylen-Propylen-Copolymeren angewendet. Für die vorliegenden Untersuchungen stehen 5 Ethylen-Propylen-Copolymere mit unterschiedlichen Ethylengehalten zur Verfügung (Tabelle 8.1).

Tab. 8.1: Daten der Ethylen-Propylen-Copolymere

Probe	EP 1	EP 2	EP 3	EP 4	EP 5
M_w [g/mol]	277000	270300	757500	277000	389700
M_n [g/mol]	77500	49000	97600	72400	74200
M_w/M_n	3,6	5,5	7,8	3,8	5,3
IR: Ethylen [%]	49	32	26	38	26,6

Aus Tabelle 8.1 geht hervor, dass die Copolymere EP 1, EP 2 und EP 4 vergleichbare Molekulargewichte aufweisen und sich im Ethylengehalt von 32 bis 49% im Copolymer unterscheiden. EP 3 und EP 5 weisen höhere Molekulargewichte auf. Die Ethylengehalte sind bei den Proben EP 3 und EP 5 vergleichbar. Es stehen somit 2 Gruppen von Copolymeren zur Verfügung,

mit denen der Einfluss des Molekulargewichts (EP 3 und EP 5) und des Ethylengehalts (EP 1, EP 2 und EP 4) auf das chromatographische Verhalten studiert werden können.

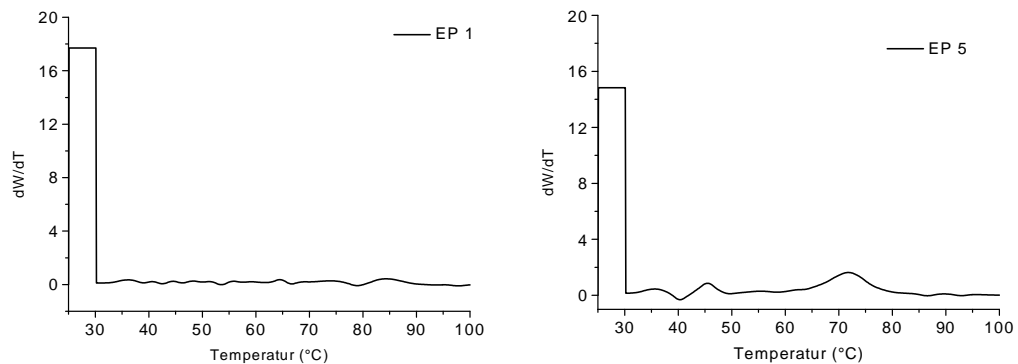


Abb. 8.1: Exemplarische CRYSTAF-Kurven von EP 1 und EP 5.

Aus den CRYSTAF-Messungen der Copolymere geht hervor, dass EP 1 (ebenso EP 2, EP 3 und EP 4, nicht abgebildet) vollständig amorphe Materialien sind. Copolymer EP 5 zeigt bei 72 °C einen schwach ausgeprägten Kristallisationspeak.

8.1 Stabilität der Copolymere

Das im vorherigen Kapitel vorgestellte Chromatographie-System zur Trennung von PE-PP-Blends soll eingesetzt werden um die vorliegenden Ethylen-Propylen-Copolymere nach steigendem Ethylenanteil im Copolymer zu trennen. Dies bedeutet, dass ethylenarme Polymere isokratisch mit dem EGMBE eluiert werden müssten, während ethylenreiche Copolymere analog dem PE-Homopolymer aus EGMBE auf der Säule ausfallen. Eine Elution des ausgefallenen Copolymers wird mit dem TCB-Gradienten ermöglicht.

Vor der Injektion werden die Ethylen-Propylen-Copolymere 4 h bei 160 °C in 1-Decanol gelöst. Die Versuche erfolgen jeweils als Doppelinjekt um Unregelmäßigkeiten des chromatographischen Systems bei der Trennung erkennen zu können.

Dabei zeigte sich, dass die Chromatogramme des ersten und zweiten Injekts unterschiedlich waren. Der Anteil des Copolymers, der mit dem Gradienten eluiert verringerte sich. Gleichzeitig nimmt der Anteil der Probe, der im SEC-

Modus eluiert zu. Dieser Effekt war bei älteren Proben noch deutlicher ausgeprägt. In Abbildung 8.2 ist eine Überlagerung von 2 Chromatogrammen derselben Probe nach 4 h Lösen (rot) und nach Stehen im kalten Autosampler über Nacht und erneutem Lösen (schwarz) dargestellt.

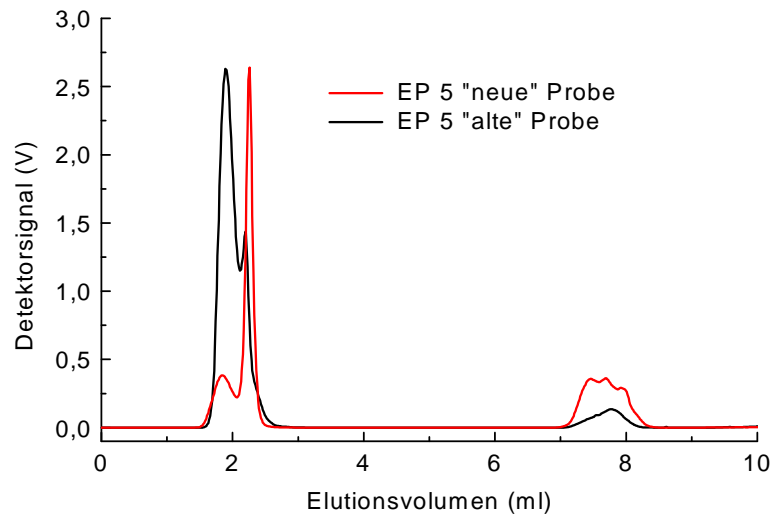


Abb. 8.2: Überlagerung zweier Chromatogramme von EP 5: neue (rot) und alte Probe (schwarz). Stationäre Phase: Nucleosil 500 (250 x 4,6 mm i.D.). Mobile Phase: EGMBE/TCB-Gradient. Flussrate: 1 ml/min. Probenkonzentration: 1 mg/ml. Injektionsvolumen: 50 µl. Probenlösungsmittel: 1-Decanol. Temperatur: 140 °C. Detektor: ELSD.

Es ist eine drastische Veränderung im Elutionsverlauf der Probe zu erkennen. Da ein apparatives Problem für die Veränderung der Chromatogramme auszuschließen ist, muss es sich um eine Veränderung des Copolymers handeln. Um zu untersuchen, ob diese Veränderung durch die Dauer des Lösevorgangs bei 160 °C hervorgerufen wird, wurden EP5 in 2 Probenfläschchen 4 h bzw. 16 h gelöst.

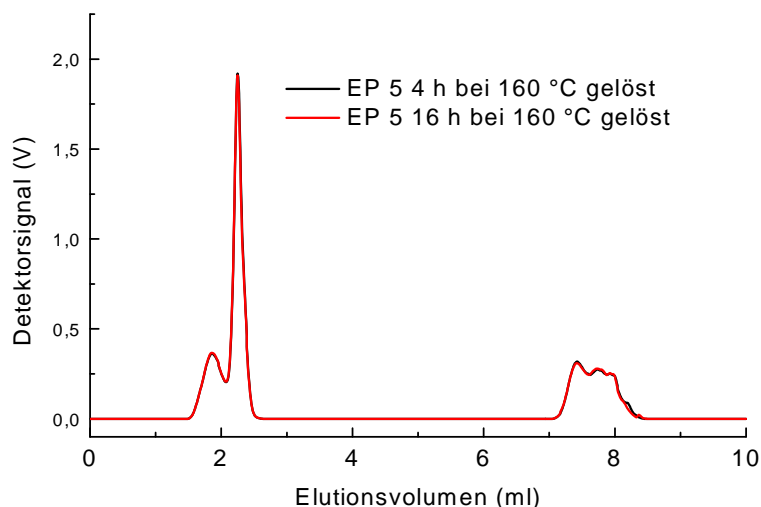


Abb. 8.3: Überlagerung zweier Chromatogramme von EP 5: 4 h (schwarz) und 16 h (grün) Lösedauer bei 160 °C, experimentelle Bedingungen siehe Abb. 8.2.

In Abbildung 8.3 sind die bei der Injektion der beiden Proben mit unterschiedlicher Lösedauer erhaltenen Chromatogramme überlagert. Hieraus geht hervor, dass die Dauer des Lösevorgangs bei hohen Temperaturen keinen Einfluss auf das Elutionsverhalten der Probe hat. Wenn die Proben allerdings ein zweites Mal aus dem gleichen Probenfläschchen injiziert wird, wird auch hier eine Veränderung des Elutionsverhaltens beobachtet.

Diese Veränderung muss also mittelbar durch den Injektionsvorgang ausgelöst werden. Beim Injektionsvorgang wird das PTFE-Plättchen, welches den Deckel des Probenfläschchens verschließt, von der Injektionsnadel durchstoßen. Durch dieses Loch kommt die heiße Polymerlösung nun mit Luft in Kontakt. Es findet offensichtlich ein oxidativer Abbau des Polymers statt. Der zeitliche Ablauf dieses Prozesses kann beobachtet werden, wenn man aus demselben Probefläschchen wiederholt injiziert (Abbildungen 8.4 und vergrößert in Abbildung 8.5).

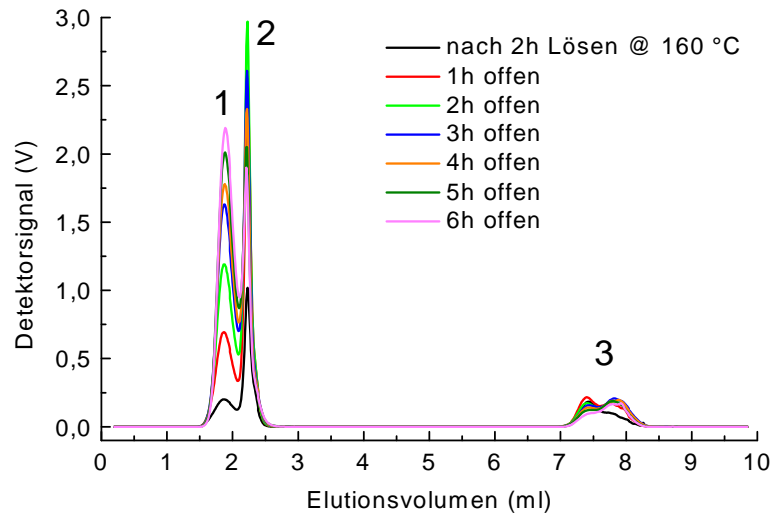


Abb. 8.4: Chromatogramme von EP 5 nach unterschiedlichen Verweilzeiten im Autosampler, experimentelle Bedingungen siehe Abb. 8.2.

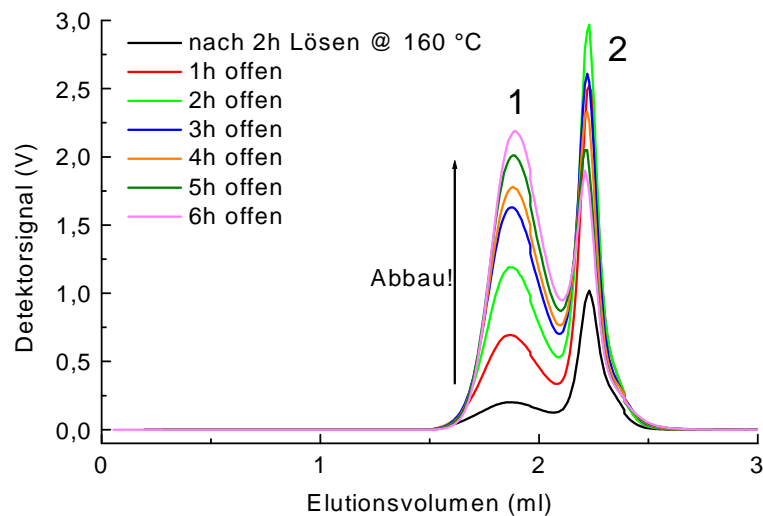


Abb. 8.5: Vergrößerung der Chromatogramme von EP 5 nach unterschiedlichen Verweilzeiten im Autosampler, experimentelle Bedingungen siehe Abb. 8.2.

Es ist bekannt, dass es durch die Einwirkung von Luftsauerstoff und Hitze zur Bildung von polaren Gruppen im Polyolefinen kommt.^[115] Die durch die Bildung polarer Gruppen hervorgerufene Polaritätsveränderung der Probe führt augenscheinlich zu einer Verbesserung der Löslichkeit im EGMBE. Dies ist am wachsenden SEC-Peak (Peak 1) klar zu erkennen.

Um den Abbau von Polymeren in der Hochtemperatur-SEC zu verhindern, ist die Verwendung von Antioxidantien üblich. In der HPLC ist die Verwendung von Stabilisatoren mit Vorsicht zu betrachten, da diese Substanzen durch

eine eventuelle Adsorption zu Veränderungen der Oberfläche der stationären Phase führen können. Des weiteren darf der zugesetzte Stabilisator nicht im Detektor sichtbar sein. Von den getesteten Stabilisatoren erfüllt 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) diese Kriterien und wird als Stabilisator des Probenlösungsmittels 1-Decanol eingesetzt (2%ig).

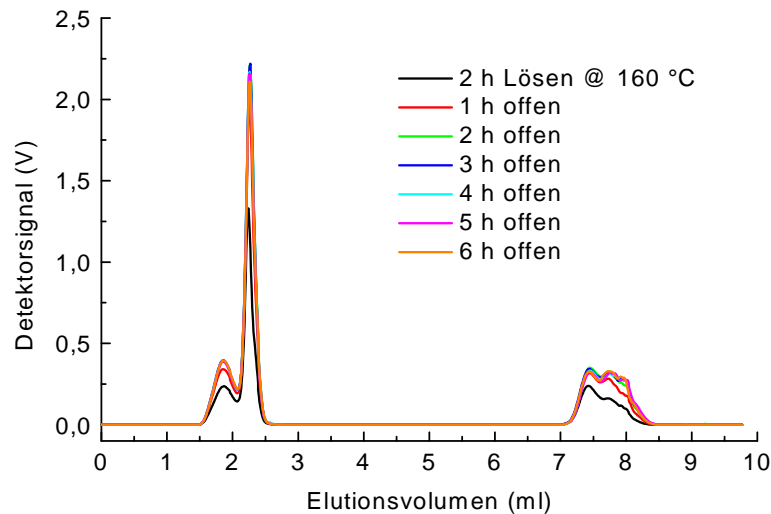


Abb. 8.6: Chromatogramme von EP 5 nach unterschiedlichen Verweilzeiten im Autosampler, experimentelle Bedingungen siehe Abb. 8.2.

Zur Überprüfung ob die Menge an Stabilisator ausreicht, um den Polymerabbau zu verhindern, wurde EP 5 2 h bei 160 °C im Autosampler gelöst und anschließend im Abstand von je einer Stunde injiziert. Zu erkennen ist zweierlei: zum einen sind die Chromatogramme nach einer Gesamtlösedauer von 4 h (= 2 h offen) reproduzierbar, d.h. die Probe ist nach 4 h vollständig gelöst. Zum anderen sind die Chromatogramme reproduzierbar - es findet kein Abbau der Probe statt. Somit ist die Konzentration des Stabilisators ausreichend um die geöffneten Polymerproben vor oxidativem Abbau zu schützen.

8.2 Chromatographisches Verhalten der Copolymere

Die fünf Ethylen-Propylen-Copolymere wurden in 1-Decanol (stabilisiert mit 2% BHT) bei 160 °C innerhalb von 4 h gelöst. Hierbei ist zu beachten, dass die verwendeten 4-ml Probenfläschchen mit 4 ml Lösungsmittel gefüllt

werden müssen, um die vorhandene Luft im verschlossenen Probenfläschchen gering zu halten. Wird das Fläschchen z.B. nur mit 1 ml des stabilisierten 1-Decanols gefüllt und 4 h bei 160 °C erhitzt, verfärbt sich die Lösung auf Grund des Stabilisatorabbaus tief gelb. Diese Verfärbung tritt bei vollständig gefüllten Probenfläschchen nicht auf. Die chromatographische Trennung der Copolymere wurde mit den in Kapitel 7 beschriebenen chromatographischen Bedingungen vorgenommen (Abbildung 8.7).

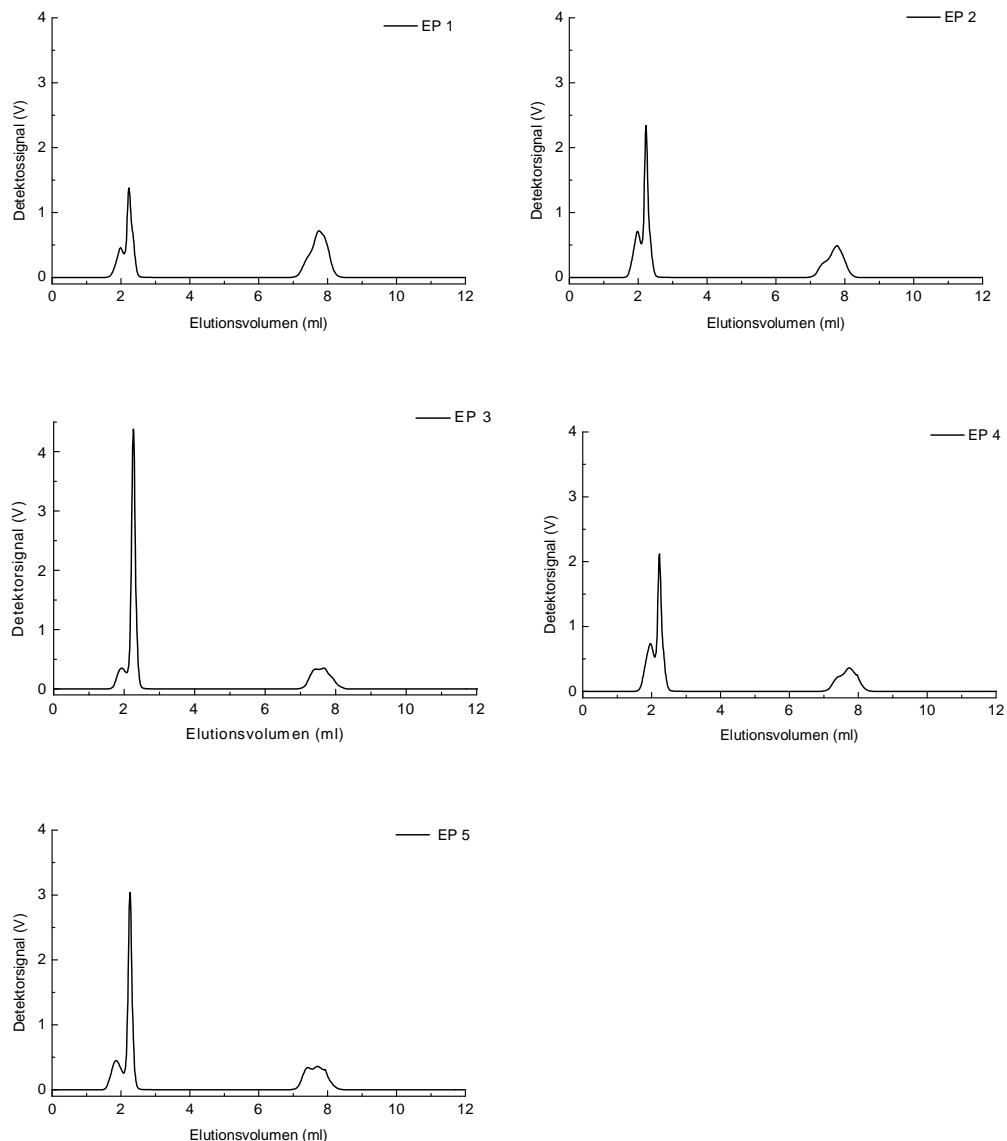


Abb. 8.7: Chromatogramme der Ethylen-Propylen-Copolymere, experimentelle Bedingungen siehe Abb. 8.2.

Die Chromatogramme der einzelnen Copolymere weisen 3 unterschiedliche Elutionsbereiche auf, die auf unterschiedliche Trennmechanismen zurückgeführt werden können.

Aus den Ergebnissen der in Kapitel 7 durchgeführten Untersuchungen zum Elutionsverhalten unterschiedlicher Polyethylene und Polypropylene können Rückschlüsse auf das Elutionsverhalten der E-P-Copolymere geschlossen werden. Zwischen 1,5 und 2,2 ml eluieren Makromoleküle, die im Starteluenten EGMBE bei 140 °C löslich sind. Es ist zu vermuten, dass dies PP-Homopolymere oder Copolymere mit einem kleinen Anteil an Ethylen sind. Bei einem Elutionsvolumen von 2,3 ml wird ein Teil der Probe mit dem Lösungsmittelpfropfen eluiert. Diese Copolymere sind im Starteluenten EGMBE unlöslich und eluieren mit dem als Probenlösungsmittel verwendeten 1-Decanol von der Säule. Es ist anzunehmen, dass diese Copolymere einen mittleren Gehalt an Ethylen im Copolymer enthalten. Die Anteile der Probe, die weder im Starteluenten, noch in 1-Decanol löslich sind, werden mit dem TCB-Gradienten zwischen 7 und 9 ml eluiert. Es ist zu vermuten, dass dies Copolymere mit einem relativ hohen Anteil an Ethylen sind. Das Vorliegen von Homopolyethylen kann allerdings ausgeschlossen werden, da dieses in den durchgeführten CRYSTAF-Experimenten nicht gefunden wurde. Ebenfalls kann entsprechend den CRYSTAF-Experimenten das Vorliegen von i-PP ausgeschlossen werden. Aus der Auswertung der Peakflächen im Bereich von 1 bis 3 ml und von 7 bis 9 ml im Elutionsvolumen kann eine Abhängigkeit des chromatographischen Verhaltens vom Ethylengehalt der Copolymere abgeleitet werden. Tabelle 8.2 enthält sowohl die absoluten Peakflächen als auch die auf eins normierten Peakflächen der jeweiligen Elutionsbereiche.

Tab. 8.2: Peakflächen von 1-3 ml bzw. 7-9 ml Elutionsvolumen der E-P-Copolymere.

Probe	Ethylen-Gehalt (%)	Peakfläche 1-3 ml	Peakfläche 7-9 ml	norm. Peakfläche 1-3 ml	norm. Peakfläche 7-9 ml
EP1	49	0,38	0,44	0,46	0,54
EP2	32	0,58	0,30	0,66	0,34
EP3	26	0,71	0,23	0,75	0,25
EP4	38	0,55	0,23	0,70	0,30
EP5	26,6	0,67	0,24	0,73	0,27

Trägt man die normierten Peakflächen gegen den Ethylengehalt im Copolymer auf, so ist eine klare Abhängigkeit zwischen Ethylengehalt im

Copolymer und der Peakflächen zu erkennen. Steigt der Ethylengehalt im Copolymer wird der Anteil des Copolymers geringer, der zwischen 1 und 3 ml eluiert. Dementsprechend steigt der Anteil des Copolymers, der mit dem Gradienten zwischen 7 und 9 ml eluiert wird. Die unterschiedlichen Molekulargewichte der Copolymere scheinen keinen Einfluss auf die Trennung im vorliegenden chromatographischen System zu haben.

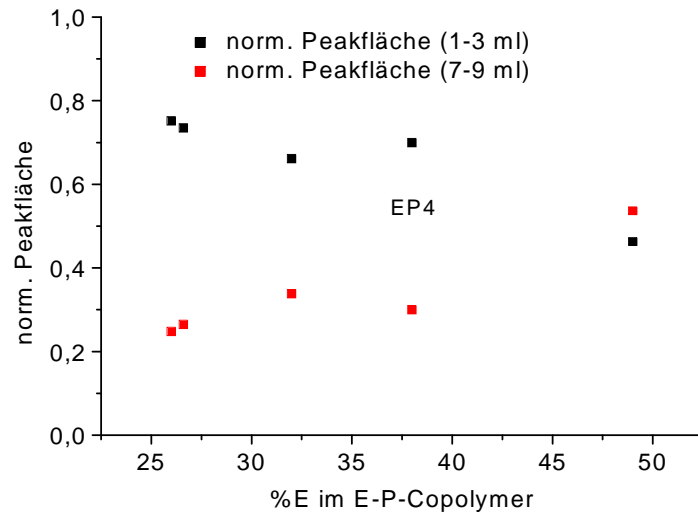


Abb. 8.6: Normierte Peakflächen der unterschiedlichen Elutionsbereiche.

Allerdings gilt diese Beziehung nicht für EP 4. Bei dieser Probe ist eine Abweichung vom Trend in Abbildung 8.6 erkennbar. Obwohl der Ethylengehalt von EP4 um 12% größer als der Ethylengehalt von EP3 ist, werden für beide Copolymere nahezu gleiche Flächen ermittelt (siehe auch Tabelle 8.2). Diese Abweichung könnte durch einen unterschiedlichen Aufbau des Copolymers (z.B. andere Verteilung des Ethylens im Copolymer) durch unterschiedliche Synthesebedingungen (unterschiedlicher Katalysator, Temperatur) hervorgerufen sein.

8.3 Fazit

Die in Kapitel 7 vorgestellte HT-Gradienten-HPLC-Methode ist in der Lage, die vorliegenden E-P-Copolymere nach dem Ethylengehalt zu trennen. Um einen oxidativen Abbau und somit eine Veränderung der chemischen Struktur des Copolymers zu verhindern, muss das Probenlösungsmittel stabilisiert werden. Es wird ein klarer Zusammenhang zwischen den erhaltenen Peakflächen in den Chromatogrammen und dem Ethylengehalt der vorliegenden Proben gefunden.

Ein Einfluss des Molekulargewichts der Copolymere auf den Trennmechanismus wird nicht beobachtet. Somit steht eine HT-HPLC-Methode zur Verfügung, die es ermöglicht, amorphe Ethylen-Propylen-Copolymere nach der chemischen Zusammensetzung aufzutrennen.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Mit dem in den letzten Jahren schnell fortschreitenden Entwicklungsprozess in der Synthese von Polyolefinen konnte die Analytik dieser Materialien nur bedingt Schritt halten. Für das Verständnis von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen wird sowohl im akademischen als auch im industriellen Umfeld eine leistungsfähige Analytik benötigt. Dies betrifft insbesondere schnelle Methoden zur Bestimmung der chemischen Heterogenität, die Ergebnisse innerhalb weniger Minuten liefern können. Bei der Anwendung der bekannten CRYSTAF- und TREF-Fraktionierungen werden pro Probe mehrere Stunden benötigt. Ziel der vorliegenden Arbeit war deshalb die Entwicklung neuer flüssigchromatographischer Methoden zur Analyse von komplexen Polyolefinen bezüglich der chemischen Heterogenität.

Für die Durchführung von flüssigchromatographischen Trennungen von Polyolefinen ist eine Apparatur erforderlich, bei der sowohl die Probenaufgabe als auch die chromatographische Trennung und die Detektion bei hohen Temperaturen erfolgen. Diese Bedingungen sind erforderlich, da die meisten Polyolefine als teilkristalline Polymere nur bei hohen Temperaturen löslich sind. Zu Beginn der vorliegenden Untersuchungen existierte eine geeignete Hochtemperatur(HT)-HPLC-Apparatur nicht. In enger Zusammenarbeit mit der Fa. Polymer Laboratories wurde der weltweit erste HT-HPLC-Chromatograph (PL XT-220) für die Trennung von Polyolefinen konzipiert und konstruiert. Mit diesem Instrument konnten geeignete Kombinationen von stationären und mobilen Phasen für die HT-HPLC zur Trennung von Polyolefinen ermittelt werden. Dieser Prototyp eines mittlerweile kommerziell erhältlichen Spezial-Chromatographen wurde ausführlichen Robustheits- und Reproduzierbarkeitstests unterzogen. Bei diesen Untersuchungen wurde festgestellt, dass das PL XT-220 alle Voraussetzungen erfüllt, die zur erfolgreichen Durchführung von HT-HPLC-Experimenten entscheidend sind, wie etwa reproduzierbare Injektionsvorgänge, reproduzierbare Gradientenproduktion, Temperierung des chromatographischen Systems

inkl. des Säulenofens. Weitere Experimente zeigten, dass sich der ELSD als Standard-Detektor für die HT-Gradienten-HPLC optimal eignet.

Ethylen-block-Methylmethacrylat-Copolymere sind teilkristalline segmentierte Polymere, die neben den eigentlichen Copolymerfraktionen auch Homopolymere des Ethylens und des Methylmethacrylats enthalten können. Zur Auftrennung dieser komplexen Systeme nach der chemischen Zusammensetzung wurde die Chromatographie unter kritischen Bedingungen (HT-LCCC) erfolgreich eingesetzt. Durch den Einsatz einer polaren stationären Phase und einer gemischten mobilen Phase aus 1,2-Dichlorbenzol (ODCB) und Cyclohexanon (43:57 Vol.%) konnten bei 140 °C kritische Bedingungen für PMMA eingestellt werden. Unter diesen Bedingungen eluiert PMMA unabhängig vom Molekulargewicht bei konstantem Elutionsvolumen, während PE ebenso wie die Ethylen-block-Methylmethacrylat-Copolymere im SEC-Modus eluieren. Bei ausreichend großem Unterschied im Molekulargewicht lassen sich auch diese Komponenten voneinander trennen. Damit können Proben unterschiedlicher Zusammensetzung in die beiden Homopolymere (PE und PMMA) sowie das Copolymer aufgetrennt werden.

Zur Untersuchung von Ethylen-Styrol-Copolymeren wurden sowohl die HT-Gradienten-HPLC als auch die HT-LCCC eingesetzt. Die Suche nach chromatographischen Bedingungen zur Adsorption von PS erwies sich als kompliziert, da im Gegensatz zum polaren PMMA, das auf jeder der verwendeten Kieselgelmaterialien aus unterschiedlichen mobilen Phasen adsorbiert werden konnte, eine Adsorption von PS nur auf dem speziellen Kieselgel LiChrosorb 100 unter Verwendung von Decalin als Eluent erfolgte.

Zur Trennung von Ethylen-Styrol-Copolymeren konnte die HT-Gradienten-HPLC mit Decalin und ODCB als mobile Phase durchgeführt werden. Bei Verwendung der LiChrosorb 100-Säule werden die Copolymere nach steigendem Styrolgehalt aufgetrennt. PE eluiert in diesem System unter SEC-Bedingungen. Ebenso konnten die kritischen Bedingungen der Adsorption für PS bei 140 °C erarbeitet werden. Bei Verwendung von

LiChrosorb 100 als stationärer Phase und einer binären mobilen Phase aus Decalin und Cyclohexanon (95,9 / 4,1 Vol.%) eluiert PS am kritischen Punkt der Adsorption, während PE unter diesen Bedingungen im SEC-Modus eluiert. Dieses LCCC-System ermöglicht die Trennung von PE-PS-Blends mit ähnlichem Molekulargewicht. Der Nachweis von PS-Homopolymer in Ethylen-block-Styrol-Copolymeren ist ebenfalls möglich.

Zur chromatographischen Trennung von PE-PP-Blends in die Blendkomponenten wurde eine Methode Fällungschromatographie entwickelt. Als mobile Phase wird Ethylenglycolmonobutylether (EGMBE) verwendet, während als stationäre Phase ein polares Kieselgel (Nucleosil 500) eingesetzt wurde. Der Trennmechanismus beruht auf der Unlöslichkeit des Polyethylens im Starteluenten EGMBE, während Polypropylen in diesem löslich ist. PP eluiert bei Verwendung von EGMBE im SEC-Modus von der eingesetzten Kieselgelsäule. Bei Verwendung eines thermodynamisch guten Probenlösungsmittels wie etwa 1,2,4-Trichlorbenzol oder 1,2-Dichlorbenzol eluiert das Polyethylen mit dem injizierten Probenlösungsmittel von der Säule. Dieser so genannte Breakthrough-Effekt verhindert ein vollständiges Ausfällen des Polyethylens auf der stationären Phase. Wird jedoch 1-Decanol als Probenlösungsmittel verwendet, wird das PE vollständig auf der stationären Phase ausgefällt. Durch die Anwendung eines TCB-Lösungsmittelgradienten konnte das Lösen des ausgefallenen Polyethylens und somit eine vollständige Elution erreicht werden. Mit dem entwickelten chromatographischen System können PE-PP-Blends über einen weiten Zusammensetzungsbereich getrennt werden. Eine entsprechende Detektorkalibration ermöglicht eine Quantifizierung der einzelnen Blendbestandteile.

Im weiteren wurde der Einfluss des Molekulargewichts und der chemischen Struktur der untersuchten Polymere auf das Elutionsverhalten untersucht. Die Elution des PE wird hauptsächlich durch dessen Molekulargewicht beeinflusst. PE mit einem Molekulargewicht unter 20 kg/mol ist im Starteluenten EGMBE löslich und eluiert im SEC-Modus von der Säule. Ab einem Molekulargewicht von 20 kg/mol ist der gewünschte

Fällungsmechanismus für das PE gegeben. Das Elutionsverhalten des Polypropylens wird hingegen sowohl von der Mikrostruktur (Taktizität) als auch vom Molekulargewicht beeinflusst. i-PP eluiert im chromatographischen System ausschließlich im SEC-Modus während a-PP zusätzlich mit dem Lösungsmittelpeak eluiert. Für das Elutionsverhalten des s-PP ist hingegen dessen Molekulargewicht ausschlaggebend. Während niedermolekulares s-PP im SEC-Modus eluiert, ist höhermolekulares s-PP nicht mehr im Starteluenten EGMBE löslich und wird mit dem TCB-Gradienten eluiert.

Das entwickelte HT-HPLC-System wurde zur Trennung von amorphen Ethylen-Propylen-Copolymeren nach dem Ethylengehalt eingesetzt. Bei den Experimenten wurde eine Veränderung des Elutionsverhaltens der Proben bei Doppelinjektionen festgestellt. Nach den experimentellen Befunden wird diese Veränderung durch einen thermooxidativen Abbau der Probe ausgelöst. Durch Verwendung von BHT als Stabilisator im Probenlösungsmittel wurde dieser Abbau unterdrückt.

Unter den vorliegenden chromatographischen Bedingungen eluieren die Copolymere in drei unterschiedlichen Elutionsbereichen. Ethylenarme Copolymere eluieren im SEC-Modus, während Copolymere mit einem mittleren Ethylengehalt zusammen mit dem Probenlösungsmittel eluieren. Copolymere mit hohem Ethylengehalt fallen hingegen auf der Säule aus und werden mit dem Gradienten eluiert. Eine Auswertung der Peakflächen zeigt einen klaren Zusammenhang zwischen dem Ethylengehalt im Copolymer und der Peakfläche. Je höher der Ethylengehalt im Copolymer ist, desto größer ist der Anteil der Probe, der auf der Säule ausfällt und mit dem Gradienten eluiert wird.

Das Ziel zukünftiger Arbeiten sollte es sein, die Zusammensetzung der chromatographischen Fraktionen mit chemosensitiven Detektoren zu bestimmen. Durch den Einsatz eines LC-Transform-Interface, das eine Kopplung der HT-HPLC mit der Infrarotspektroskopie ermöglicht, kann z. B. der Ethylengehalt eines eluierenden Copolymers als Funktion des Elutionsvolumens verfolgt werden. Dies würde weitere Einblicke in die

während der Trennung ablaufenden Prozesse ermöglichen. Auch die online-Kopplung der HT-HPLC mit einer HT-SEC („Hochtemperatur-2D-Chromatographie“) würde wertvolle Einblicke in die Mikrostruktur komplexer Polyolefine ermöglichen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen erstmalig, dass es möglich ist, Polyolefine chromatographisch nach ihrer chemischen Zusammensetzung aufzutrennen. Sowohl für Ethylencopolymere mit polaren Comonomeren als auch für Ethylen-Propylen-Copolymere und Polymerblends ist die HT-HPLC ein analytisches Tool, das detaillierte Informationen über diese Materialien liefert. Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse können als Grundstein für weitere Forschungen auf dem Gebiet der HT-HPLC für Polyolefine genutzt werden.

10 Experimenteller Teil

10.1 Lösungsmittel und Chemikalien

- 1,2-Dichlorbenzol, ACROS (Geel Belgien)
- 1,3-Dichlorbenzol, ACROS (Geel Belgien)
- 1,2,4-Trichlorbenzol, ACROS (Geel Belgien)
- Diphenylether, Merck (Hohenbrunn)
- Decalin, Merck (Hohenbrunn)
- Xylol (reagent grade), Scharlau (Barcelona Spanien)
- Cyclohexanon (99,8%), ACROS (Geel Belgien)
- 1-Decanol, Merck (Hohenbrunn)
- 1-Dodecanol, Merck (Hohenbrunn)
- 2-Ethyl-1-Hexanol, Merck (Hohenbrunn)
- Cyclohexylacetat, Merck (Hohenbrunn)
- Hexylacetat, Merck (Hohenbrunn)
- Amylacetat, Merck (Hohenbrunn)
- 2-Ethylhexylacetat, Merck (Hohenbrunn)
- Bis(2-Ethylhexyl)adipat, Merck (Hohenbrunn)
- Hexyladipat, Merck (Hohenbrunn)
- Ethylenglycolmonobutylether, Merck (Hohenbrunn)
- Isoamylacetat, Merck (Hohenbrunn)
- 2-Butoxyethylacetat, Merck (Hohenbrunn)

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden, wenn nicht anders vermerkt, in der Qualitätsstufe „zur Synthese“ eingesetzt.

Die eingesetzten Polymerstandards stammten von der Fa. Polymer Standards Service, Mainz.

10.2 Analytische Methoden

10.2.1 HT-HPLC

Ein Prototyp eines Hochtemperatur-Gradienten-Chromatographen (PL XT-220, Polymer Laboratories, Church Stretton, England) kam zum Einsatz. Ein RI-Detektor und ein modifizierter ELSD (PL-ELS 1000, Polymer Laboratories, Church Stretton, England) bei einer Vernebelungstemperatur (nebulization temperature) von 160 °C, einer Verdampfungstemperatur (evaporation temperature) von 270 °C und 1,5 l/min Pressluft wurde als Detektor verwendet. Ein Autosampler (PL XTR, Polymer Laboratories, Church Stretton, England) wurde für die Probenpräparation und -injektion verwendet. Die Datensammlung und -verarbeitung wurde mit der „WinGPC-Software“ (Polymer Standards Service, Mainz, Germany) und der „Cirrus-Software“ (Polymer Laboratories, Church Stretton, England) durchgeführt.

10.2.2 HT-SEC

Molekulargewichtsverteilungen der Polymere wurden mit einem Hochtemperatur-Chromatographen PL 220 (Polymer Laboratories, Church Stretton, England) unter Verwendung eines Styragel-Säulensets, bestehend aus 5 PSS-SDV-Säulen (10^7 , 10^6 , 10^5 , 10^3 und 100 Å; Partikelgröße 10 µm; je 30 x 0,8 cm) (Polymer Standards Service GmbH, Mainz), bei 140 °C bestimmt. Die Detektion erfolgte über einen RI-Detektor. Als mobile Phase wurde mit 150 mg/L 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol stabilisiertes 1,2,4-Trichlorbenzol bei einer Flussrate von 1 ml/min eingesetzt. Die Säulen wurden mit eng verteilten Polystyrolstandards kalibriert (Polymer Standards Service GmbH, Mainz).

10.2.3 CRYSTAF

Ein CRYSTAF Model 200 (PolymerChar, Valencia, Spanien) wurde bei einer Kühlrate von 0.1 °C/min zur Fraktionierung der Proben verwendet. Es wurden 20 mg des Polymers in 30 ml 1,2-Dichlorbenzol gelöst.

11 Verwendete Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bedeutung
$[\eta]$	intrinsische Viskosität
A	Absorption
a-PP	ataktisches Polypropylen
c	Konzentration
CRYSTAF	<i>Crystallization Analysis Fractionation</i>
D	Polydispersität (M_w/M_n)
ΔG	freie Gibbs-Energie
ΔH	Enthalpieänderung
ΔS	Entropieänderung
EGMBE	Ethylenglycolmonobutylether
ELSD	verdampfender Lichtstreuendetektor
Gew. %	Gewichtsprozent
HDPE	<i>high density polyethylene</i>
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
HT	Hoch-Temperatur
IR	Infrarot
i-PP	isotaktisches Polypropylen
K	Verteilungskoeffizient
LAC	Adsorptionschromatographie
LC	Flüssigchromatographie
LCCC	Chromatographie unter kritischen Bedingungen der Adsorption
LLDPE	<i>linear low density polyethylene</i>
LDPE	<i>low density polyethylene</i>
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
M_p	Molekulargewicht im Peakmaximum
M_w	gewichtsmittleres Molekulargewicht
NP	Normalphase
ODCB	1,2-Dichlorbenzol
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol

PMMA	Polymethylmethacrylat
RI	Brechungsindex-Detector (<i>refractive index</i>)
RP	Umkehrphase (<i>reversed phase</i>)
SDV	Styrol-Divinylbenzol-Copolymer
SEC	<i>Size Exclusion Chromatography</i>
s-PP	syndiotaktisches Polypropylen
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
TREF	<i>Temperature Rising Elution Fractionation</i>
V_0	Zwischenkornvolumen
V_P	Porenvolumen
V_R	Retentionsvolumen
Vol. %	Volumenprozent

12 Literaturverzeichnis

- [1] E. Alibizzati, M. Galimberti, *Catal. Today* **1998**, 41, 159.
- [2] W. Neißl, M. Gahleitner, *Macromol. Symp.* **2002**, 181, 177.
- [3] T. C. Chung, *Trends Polym. Sci.* **1995**, 3(6), 191.
- [4] C. Vocke, U. Antilla, J. Seppälä, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 72, 1443.
- [5] H. Pasch, R. Brüll, U. Wahner, B. Monrabal, *Macromol. Mater. Eng.* **2000**, 279, 46.
- [6] H. Knuuttila, A. Lehtinen, A. Nummila-Pakarinen, *Adv. Polym. Sci.* **2004**, 169, 13.
- [7] R. Mülhaupt, *Macromol Chem. Phys.* **2003**, 204, 289.
- [8] Broschüre: „Polyethylen Produkte und Eigenschaften“ **2003**,
www.basell.com
- [9] J. Falbe und M. Regnitz, „Römpf Chemie Lexikon“, 9. Auflage, Georg
Thieme Verlag Stuttgart-New York **1995**, S. 4036.
- [10] Broschüre: „Hostalen Process and Services (Production of bimodal
HDPE“) **2003**, www.basell.com.
- [11] Broschüre: „Spheripol Process and Services Production of PP
Homopolymer, Random Copolymer, Heterophasic Impact Copolymer“
2003, www.basell.com
- [12] P. Galli, G. Vecellio, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 1287.
- [13] T. F. McKenna, J. B. P. Soares, L. C. Simon, *Macromol. Mater. Eng.*
2005, 290, 507.
- [14] G. Fink, B. Tesche, F. Korber, S. Knoke, *Macromol. Symp.* **2001**, 173,
77.
- [15] L. L. Böhm, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5162.
- [16] F. P. Alt, L. L. Böhm, H.-F. Enderle, J. Berthold, *Macromol. Symp.*
2001, 163, 135.
- [17] G. W. Coates, P. D. Hustad, S. Reinartz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**,
41, 2236.
- [18] W. Kaminsky, I. Albers, M. Vathauer, „New copolymers of olefins and
styrene by metallocene catalysis, Designed Monomers and Polymers“
2002, 2, Vol. 5, 155.

- [19] H. Frauenrath, S. Balk, H. Keul, H. Höcker, *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, 22, 1147.
- [20] L. S. Boffa, B. M. Novak, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1479.
- [21] K. W. Doak, in “*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*”, Wiley, New York **1986**, Vol. 6, 383.
- [22] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255.
- [23] M. Mitani, J.-I. Mohri, Y. Yoshida, J. Saito, S. Ishii, K. Tsuru, S. Matsui, R. Furuyama, T. Nakano, H. Tanaka, S.-I. Kojoh. T. Matsugi, N. Kashiwa, T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3327.
- [24] U. S. Schubert (Ed.), Automated Synthesis and High-Throughput Screening of Polymers, *Macromol Rapid Comm.* **2003**, 24.
- [25] H. Pasch, *Macromol. Symp.* **2001**, 165, 91.
- [26] H. Pasch, B. Trathnigg, „*HPLC of Polymers*“, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, **1998**.
- [27] D. Berek, *Macromol Symp.* **2003**, 195, 147.
- [28] T. Macko, H. Pasch, J. F. Denayer, *J. Sep. Sci.* **2005**, 28, 59.
- [29] T. Macko, H. Pasch, J. F. Denayer, *J. Chromatogr. A* **2003**, 1002, 55.
- [30] T. Macko, J. F. Denayer, H. Pasch, L. Pan, J. Li, A. Raphael, *Chromatographia* **2004**, 59 (No. 7/8), 461.
- [31] T. Macko, J. F. Denayer, H. Pasch, G. V. Baron, *J. Sep. Sci.* **2003**, 26, 1569.
- [32] T. Macko, H. Pasch, Y. V. Kazakevich, A. Y. Fadeev, *J. Chromatogr. A* **2003**, 988, 69.
- [33] S. Graef, *Dissertation*, Universität Stellenbosch (Südafrika) **2002**.
- [34] H. Benoit, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Decker, J.-G. Zilliox, *J. Chim. Phys.* **1966**, 63, 1507.
- [35] H. G. Elias, „*Makromoleküle*“ 5. Aufl., Hüthig & Wepf, Basel–Heidelberg **1990**, S. 102.
- [36] M. Stickler, D. Panke, W. Wunderlich, *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 2651.
- [37] C. Jackson, H. G. Barth, *Trends Polym. Sci.* **1994**, 2 (6), 203.
- [38] L. Mrkvickova, *Macromolecules* **1997**, 30, 5175.

- [39] H. Sato, K. Ogino, S. Maruo, M. Sasaki, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1991**, 29, 1073.
- [40] M. Janco, D. Berek *Polymer* **1995**, 36, 3295.
- [41] A. A. Gorbunov, L. Y. Solovyova, A. M. Skvortsov, *Polymer* **1998**, 39, 697.
- [42] S. H. Nguyen, D. Berek, *Chromatographia* **1998**, 48, 65.
- [43] G. Glöckner, *Adv. Polym. Sci.* **1986**, 79, 159.
- [44] T. Chang, *Adv. Polym. Sci.* **2003**, 163, 1.
- [45] T. Macko, D. Hunkeler, *Adv. Polym. Sci.* **2003**, 163, 61.
- [46] A. M. Skvortsov, A. A. Gorbunov, *J. Chromatogr.* **1986**, 358, 77.
- [47] A. A. Gorbunov, A. M. Skvortsov, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1995**, 62, 31.
- [48] H. Pasch, *Polymer* **1993**, 34 (19), 4095.
- [49] H. Pasch, K. Rode, N. Chaumien, *Polymer* **1996**, 37, 4079
- [50] H. Pasch, C. Brinkmann, Y. Gallot, *Polymer* **1993**, 34, 4100.
- [51] H. Pasch, M. Augenstein, *Makromol. Chem.* **1993**, 194, 2533.
- [52] H. Pasch, Y. Gallot, B. Trathnigg, *Polymer* **1993**, 34, 4986.
- [53] A. Bartkowiak, D. Hunkeler, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1998**, 78, 59.
- [54] J. Falkenhagen, H. Much, W. Stauf, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2000**, 33, 3687.
- [55] E. Esser, D. Braun, H. Pasch, *Angew. Makromol. Chem.* **1999**, 271, 61.
- [56] E. A. Grulke in: J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke (Ed.) „Polymer Handbook”, 4. Aufl., Wiley, New York **1999**, VII 677.
- [57] T. Macko, R. Brüll, H. Pasch, *Chromatographia* **2003**, 57, 39.
- [58] F. Francuskiewicz, „*Polymer Fractionation*”, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1994**.
- [59] J. M. Barrales-Rienda, A. Bello, P. Bello, G. M. Guzman in: J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke (Ed.): *Polymer Handbook*, 4. Aufl., Wiley, New York **1999**, VII 327.
- [60] S. Mori, H. G. Barth, „*Size Exclusion Chromatography*”, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1999**, S. 155.
- [61] H. G. Barth, *LC&GC* **2003**, 16, 46.
- [62] C. Gabriel, D. Lilge, H. M. Laun, M. Rüllmann, D. Schulze and C. Friedrich, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 249.

- [63] P. J. DesLauriers, D. C. Roling, E. T. Hsieh, *Polymer* **2001**, 43, 3057.
- [64] C. C. Tso, P. J. DesLauriers, *Polymer* **2004**, 45, 2657.
- [65] G. D. Saunders, S. J. O'Donohue, P. J. DesLauriers, *American Laboratory* **Feb. 2005**.
- [66] A. Faldi, J. B. P. Soares, *Polymer* **2001**, 42, 3057.
- [67] L. Verdurmen-Noël, L. Baldo, S. Bremmers, *Polymer* **2001**, 42, 5523.
- [68] S. de Goede, R. Brüll, H. Pasch, U. M. Wahner, *e-Polymers* **2003**, Art. Nr. 005.
- [69] S. de Goede, R. Brüll, H. Pasch, N. Marshall, *e-Polymers* **2004**, Art. Nr. 012.
- [70] B. Monrabal, J. Blanco, J. Nieto, J. B. P. Soares, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 89.
- [71] B. Monrabal; in "Encyclopedia of Analytical Chemistry", R. A. Meyers (Ed.); Wiley, New York **2000**, 8074.
- [72] L. Wild, *Adv. Polym. Sci.* **1990**, 98, 1.
- [73] J. B. P. Soares, A. E. Hamielec, *Polymer* **1995**, 36, 1639.
- [74] J. Xu, L. Feng, *European Polymer Journal* **2000**, 36, 867.
- [75] A. G. Boborodea, D. Daoust, A. M. Jonas, C. Bailly, *LCGC North America* **2004**, 22, 53.
- [76] Symyx U.S. Patent 6,260,407 B1.
- [77] B. Monrabal, *Macromol. Symp.* **1996**, 110, 81.
- [78] L. J. D. Britto, J. B. P. Soares, A. Penlidis, B. Monrabal, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1999**, 37, 539.
- [79] B. Monrabal. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 52, 491.
- [80] J. B. P. Soares, S. Anantawaraskul, *J. Polym. Phys.* **2005**, 43, 1557.
- [81] C. Gabriel, D. Lilge, *Polymer* **2001**, 42, 297.
- [82] S. Anantawaraskul, J. B. P. Soares, P. M. Wood-Adams, B. Monrabal, *Polymer* **2003**, 44, 2393.
- [83] S. Anantawaraskul, J. B. P. Soares, P. M. Wood-Adams, *Macro. Chem. Phys.* **2004**, 205, 771.
- [84] R. Brüll, V. Grumel, H. Pasch, H. G. Raubenheimer, R. Sanderson, U. M. Wahner, *Macromol. Symp.* **2002**, 178, 81.

- [85] J. V. Dawkins in: C. Booth, C. Price (Ed.): "*Comprehensive Polymer Science, Vol. 1: Polymer Characterization*" **1989**, Pergamon Press, Oxford, 231.
- [86] G. Saunders, *LC & GC Europe* **2004**, 17, 650.
- [87] C. Brinkmann, persönliche Mitteilung, DKI **2004**.
- [88] C. Brinkmann, persönliche Mitteilung, BASELL Frankfurt **2005**.
- [89] D. Lilge, persönliche Mitteilung, BASELL Ludwigshafen **2004**.
- [90] T. Macko, persönliche Mitteilung, DKI **2005**.
- [91] T. Greibrock, T. Anderson, *J. Chrom. A* **2003**, 1000, 743.
- [92] J. Nawrocki, C. Dunlap, A. McCormick, P. W. Carr, *J. Chrom. A* **2004**, 1028, 1.
- [93] J. Nawrocki, C. Dunlap, J. Li, J. Zhao, C. V. McNeff, A. McCormick, P. W. Carr, *J. Chrom. A* **2004**, 1028, 31.
- [94] H. A. Claessens, M. A. van Straten, *J. Chrom. A* **2004**, 1060, 23.
- [95] H. F. Bender, H. Schnierle, A. Broemme, H. Barth, U. Gundert-Remy, U. Stephan in G. Hommel (Ed.): „Handbuch der gefährlichen Güter“, Springer Verlag Berlin-Heidelberg, 4. Aufl. **2005**.
- [96] C. S. Young, J. W. Dolan, *LCGC North America* **2003**, 21 (2), 120.
- [97] R. Peters, Y. Mengerink, S. Langereis, M. Frederix, H. Linssen, J. van Hest, S. van der Wal. *J. Chromatogr. A* **2002**, 949, 327.
- [98] R. Schulz, H. Engelhardt, *Chromatographia* **1990**, 29 (11/12), 517.
- [99] B. T. Mathews, P. D. Higginson, R. Lyons, J. C. Mitchell, N. W. Sach, M. J. Snowden, M. R. Taylor, A.G. Wright, *Chromatographia* **2004**, 60, 625.
- [100] L.-C. Heinz, T. Macko, A. Williams, S. O'Donohue, H. Pasch, *LC&GC* **2005**, angenommen.
- [101] L.-C. Heinz, S. Graef, T. Macko, R. Brüll, S. Balk, H. Keul and H. Pasch, *e-polymers* **2005** Nr. 054.
- [102] J. W. Lyons, D. Poche, F. C. Y. Wang, P. B. Smith, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1847.
- [103] Henner Ebeling, persönliche Mitteilung, Freiburg **2003**.
- [104] M.-S. Weiser, Dissertation (nicht abgeschlossen), Universität Freiburg.
- [105] L.-C. Heinz, M.-S. Weiser, T. Macko, R. Mülhaupt, H. Pasch, *Int. J. Polym. Anal. & Char.* **2005**, angenommen.

- [106] A. Lethinen, R. Paukkeri, *Makromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 1539.
- [107] D. Hunkeler, M. Janco, V. V. Guryanova, D. Berek, in: T. Provder, H. G. Barth, M. W. Urban (Ed.): „Chromatographic Characterization of Polymers, Hyphenated and Multidimensional Techniques”, ACS, Washington, DC, **1995**, p. 13.
- [108] A. Bartkowiak, D. Hunkeler, D. Berek, T. Spychaj, *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 69, 2549.
- [109] D. Hunkeler, T. Macko, D. Berek, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1991**, 65 581.
- [110] X. Jiang, A. van der Horst, P. J. Schoenmakers, *J. Chrom. A* **2002**, 982, 55.
- [111] O. Fuchs in: J. Brandrup, E. H. Immergut (Ed.): „Polymer Handbook”, 3th Edition, Wiley New York **1989**, VII-379.
- [112] A. Nakajima, H. Fujiware, F. Hamada, *J. Polym. Sci. A 2* **1966**, 496, 507.
- [113] W. Holtrup, *Makromol. Chem.* **1977**, 178, 2335.
- [114] Y. Liu, S. Bo, *J. Liquid Chromatogr. & Rel. Technol.* **2004**, 27, 611.
- [115] L.-C. Heinz, H. Pasch *Polymer* **2005**, in Druck.
- [116] A. Rivaton, J.-C. Gardette, B. Mailhot, S. Morlat-Therlas, *Macromol. Symp.* **2005**, 225, 129.

Lebenslauf

Name: Lars-Christian Heinz
Geburtsdatum: 06. Januar 1976
Geburtsort: Darmstadt
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig
Eltern: Bernharda Kämpf
Michael Heinz

Schulbildung

1982 - 1986 Dilsbachschule, Grundschule Spachbrücken
1986 - 1988 Dr. Kurt-Schumacher-Schule, Förderstufe Reinheim
1988 - 1995 Albert-Einstein-Schule, Gymnasium Groß-Bieberau
Juni 1995 Abitur

Grundwehrdienst

1995 - 1996 4. Pionierbrückenbataillon 330, Speyer

Akademische Ausbildung

Oktober 1996 - Chemiestudium an der Technischen Universität
Dezember 2001 Darmstadt

März 1999 Diplomvorprüfung
Dezember 2001 Diplomprüfung

Januar 2002 - Diplom-Arbeit unter Leitung von Prof. J. J. Veith an der
August 2002 Technischen Universität Darmstadt
Thema: „Gasphasen-Untersuchung zum H/D-Austausch-
verhalten bei diquarternären Phosphoniumverbindungen“

seit Oktober 2002 Dissertation unter Leitung von PD Dr. H. Pasch an der
Technischen Universität Darmstadt

seit Oktober 2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Deutschen Kunststoff-
Institut, Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Darmstadt, den